ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
Міністерство освіти і науки України
ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

СКИБА Маргарита Іванівна

УДК 66.088; 544.77.051; 544.77.023.5; 546.57; 546.59

ДИСЕРТАЦІЯ

ПЛАЗМОХІМІЧНЕ ОДЕРЖАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МОНО- ТА БІМЕТАЛІЧНИХ НАНОСИСТЕМ СРІБЛА І ЗОЛОТА

05.17.01 – технологія неорганічних речовин

16 – хімічна інженерія та біоінженерія

Подається на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук

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

_____М. І. Скиба

Дніпро – 2023

АНОТАЦІЯ

Скиба М.І. Плазмохімічне одержання функціональних моно- та біметалічних наносистем срібла і золота. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.01 «Технологія неорганічних речовин» (16 – Хімічна інженерія та біоінженерія). – Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний Університет», Дніпро, 2023.

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуальної науково-технічної проблеми створення фізико-хімічних основ і технології уніфікованого плазмохімічного одержання наносистем благородних металів (Ag, Au) різної структурної організації: монометалічних наночастинок, їх біметалічних композицій типу «сплав» (Ag-Au) та «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}$-$Ag_{оболонка}$, $Ag_{ядро}$-$Au_{оболонка}$) і композитів на їх основі (метал-напівпровідникових наноструктур Me_xO_y=TiO_2/$НЧ_{Me=Ag-Au}$) з прогнозованим рівнем функціональних властивостей (зокрема антимікробною, фото- та каталітичною, антиоксидантною, сенсорною активністю тощо), принципів їх регулювання та прогнозування для функціонального використання в різних галузях діяльності людини.

Запропоновано, розроблено та доведено ефективність плазмохімічного підходу (плазмовий розряд анодного типу) як уніфікованого способу керованого синтезу наносистем – наночастинок срібла, золота, біметалічних наночастинок заданого складу та структури типу «ядро-оболонка» або «сплав» у водному середовищі з прогнозованими/контрольованими фізико-хімічними характеристиками та функціональними властивостями.

Розроблений спосіб одержання наносистем дозволив реалізувати уніфікований короткотривалий одно- та двостадійний процес синтезу наночастинок Ag, Au та їх біметалічних наночастинок «срібло/золото» типів:

«сплав», «ядро-оболонка» і нанокомпозитів з широким переліком реагентів стабілізаторів, що максимально розширив сферу практичного використання наносистем. Продемонстровано, що для стабілізації утворюваних НЧ в умовах плазмохімічного синтезу можуть бути використані іоногенні і неіоногені стабілізаторів та екстракти продуктів перероблення рослинної сировини (іоногенні/неіоногені стабілізатори: цитрат натрію, альгінат натрію, натрій карбоксиметилцелюлоза, полівініловий спирт (ПВП), полівінілпіролідон (ПВП)), неіоногенні поверхнево-активні речовини: полісорбати Tween-80, Tween-20, трет-октилфеніловий ефір поліетиленгліколю Trixton-100)), органічні сполуки екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини (жмихи продуктів перероблення рослинної сировини: виноград (*Vitis)*, апельсин (*Citrus*), персик *(Prunus persica*), слива *(Prunus domestica*), яблуко *(Rosaceae*), банан *(Musaceae*)).

Встановлено основні закономірності формування моно- та біметалічних наносистем благородних металів: монометалічних наночастинок (Ag, Au), їх біметалічних композицій типу «сплав» (Ag-Au) та «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}$-$Ag_{оболонка}$, $Ag_{ядро}$-$Au_{оболонка}$) у водному середовищі надрідинним плазмовим розрядом анодного типу з прекурсорів металів. Відтак, на підставі результатів комплексу досліджень із застосуванням сучасних фізико-хімічних методів аналізу (скануюча та просвічуюча мікроскопія, спектрофотометрія, динамічне світлорозсіювання, рентгенофазовий, елементний аналіз) встановлено, що результатом дії плазмового надрідинного розряду анодного типу на системи «*водний розчин прекурсору [Me^+ (Ag^+, Au^{3+})]:[СТАБІЛІЗАТОР (СТАБ)], [Ag^+/Au^{3+}]:[СТАБ], [$НЧ_{ядро}$/$Me^+_{оболонки}$]:[СТАБ]*» є формування наносистем (дисперсій наночастинок срібла), у якій метал знаходиться в нанорозмірному стані різної структурної організації: монометалічних наночастинок металів Ag, Au, біметалічних наночастинкок металів Ag-Au типу «сплав» та «ядро-оболонка», відповідно. При плазмохімічному формуванні наносистем дисперсій наночастинок металів фіксується типова стадійність процесів зародження (нуклеації) та росту наночастинок металів.

Вперше розвинені наукові уявлення про механізми та особливості формування монометалічних наносистем благородних металів Ag та Au під дією надрідинного плазмового розряду анодного типу. Проведений теоретичний аналіз термодинаміки зародження наночастинок металів в розчинах з використанням методів квантової хімії. Оцінка термодинамічних параметрів можливих реакцій кластероутворення стабільних кластерів Ag_n за приступності та відсутності стабілізатора як прототипів нуклеації наночастинок срібла в умовах гомогенної нуклеації свідчить про наступне: 1) темодинамічно можливим є формування стабільних кластерів різної структури $Ag_{n(n=2\text{-}4)}$ (ΔG^0= -385÷-150 кДж/моль); наявність стабілізатора впливає на формування окремих видів кластерів; 2) при утворенні кластерів вища ймовірність асоціації Ag_n^0 з катіоном срібла і ймовірним шляхом формування критичного зародку є послідовний ріст заряджених поліатомних кластерів. Теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено наявність в механізмі утворення короткотривалої стадії монодисперсного стану наносистеми з наночастинками (НЧ) металу розміром $d_{ср}$ = 2÷5 нм, індексом полідисперсності систем (ІПД) 0,2–0,25, фазою коливань виходу наночастинок та подальшим їх ростом.

Запропоновано науково-обгрунтовані принципи одержання монометалічних наносистем з керованими фізико-хімічними характеристиками в умовах плазмохімічного синтезу, що полягають в наступному: у підборі технологічних параметрів синтезу та стабілізатора (СТАБ) з ряду іоногенних/неіоногених стабілізаторівта органічні сполуки екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини, що забезпечують стабілізацію та контрольований ріст наночастинок; для біметалічних сполук типу «сплав» також шляхом додаткового керування співвідношенням [Ag^+/Au^{3+}]:[СТАБ]; для біметалічних сполук типу «$Me_{ядро}$/$Me_{оболонка}$» шляхом додаткового варіювання розміру ядра НЧ та їх стабільності.

Вперше розроблено теоретично обґрунтований та експериментально підтверджений науковий підхід до органічних сполук екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини при надрідинному плазмохімічному синтезі

наносистем як стабілізаторів. Принцип вибору стабілізатора базується на застосуванні загального вмісту поліфенольних сполук та загального вмісту флавоноїдів у вихідний вторинній рослинній сировині як прогностичного та порівняльного показника розмірних параметрів та стабільності наносистем.

Показано, що застосування стабілізаторів певного типу дозволяє одержувати стабільні дисперсії наночастинок з наступними характеристиками: НЧ срібла – ІПД=0,2–0,4, λ = 389–415 нм, $d_{ср}$= 10–35 нм, дзета-потенціал до –45 мВ); НЧ золота – ІПД=0,25–0,35, λ = 535–860 нм, $d_{ср}$= 32÷85 нм, стабільні (дзета-потенціал до –41,8 мВ); Б-НЧ типу «сплав» – ІПД=0,38–0,42, λ = 435–520 нм, $d_{ср}$= 20–85 нм, дзета-потенціал до –41,8 мВ; Б-НЧ типу «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}/Ag_{оболонка}$ або $Ag_{ядро}/Au_{оболонка}$) – ІПД=0,38–0,42, λ = 450–540 нм; $d_{ср(ядро+обол)}$ = 20–85 нм, дзета-потенціал до –41,8 мВ).

Вперше за допомогою комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу та використанні методу планування експерименту з варіюванням факторів здійснено аналіз впливу параметрів та умов плазмохімічного синтезу на процес формування та характеристики наносистем. Визначена значущість параметрів, які за умов плазмохімічного одержання впливають на формування, стабілізацію та фізико-хімічні характеристики моно- та біметалічних наночастинок: для монометалічних дисперсій НЧ Ag та Au знижується в ряду: «*тип стабілізатора*»> «*співвідношення* $[Me^{+}]$*:[СТАБ]*»> «*тривалість обробки розрядом плазми*»; для біметалічних дисперсій НЧ типу «сплав» Ag-Au знижується в ряду: «*співвідношення* $[Ag^{+}/Au^{3+}]$»> «*співвідношення* $[Ag^{+}/Au^{3+}]$*:[СТАБ]*»> «*тип стабілізатора*»> «*тривалість обробки розрядом*»; для наносистем типу «ядро-оболонка» знижується в ряду: «*розмір НЧ ядра*»> «*тип стабілізатора ядра*»> «*співвідношення* $[Au_{ядро}Ag_{оболонка}]$»> «*тип стабілізатора*»> «*тривалість обробки розрядом*»;

Встановлена низка функціональних властивостей моно- та біметалічних наносистем благородних металів: монометалічних наночастинок (Ag, Au), їх біметалічних композицій типу «сплав» (Ag-Au) та «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}$-$Ag_{оболонка}$, $Ag_{ядро}$-$Au_{оболонка}$).

Відтак, антимікробна активність до грам-негативних штамів *E. coli* та *P. Aeruginosa (*МІК та МБК становить на рівні 12,5-40,0 мкг/мл та 32,0-160,0 мкг/мл та грам-позитивного штаму *S. aureus (*31,0-310 мкг/мл*),* антифунгіцидна дія до *C. albicans* (23,0-85,0 мкг/мл). Одержані наносистеми срібла проявляють виражену антибактеріальну, фунгіцидну та протигрибкову активність на рівні кращих світових аналогів (заключення безпечності (показники токсичності, токсиколого - гігієнічні показники безпеки) підтверджено звітом «ЕКОГІНТОКС» ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І.Медведя МОЗ України», державної санітарно-епідеміологічної служби України. Антиоксидантна активність дисперсій наночастинок проявляється виключно при використанні в якості стабілізаторів екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини виноград (*Vitis*), апельсин (*Citrus)*, яблуко *(Rosaceae*), банан *(Musaceae*) на рівні ~50–90% для концентрацій наносистем 0,12-1,5 мг/мл. Продемонстровано каталітичну активність НЧ до відновлення органічних сполук ряду: нітрофеноли (4-нітрофенол, 2-нітрофенол), індикатори/барвники (метиленовий синій, метилоранж, індигокармін (Е 132), барвник Е 124 (Понсо 4R)) за присутності реагента відновника боргідрату залежить від складу наносистем (НЧ). Продемонстровано каталітичну активність плазмохімічно одержаних монометалічних та біметалічних наносистем металів. Встановлено, що біметалічні наносистеми проявляють вищі значення каталітичної активності в порівнянні з монометалічними наносистемами не залежно від типів стабілізаторів; каталітична активність НЧ знижується в ряду: НЧ$Au_{ядро}Ag_{оболонка}$>НЧAu/Ag сплав > НЧAu> НЧAg

Науково обґрунтовано і експериментально підтверджено залежність функціональних властивостей наносистем від їх фізико–хімічних характеристик та складу. Визначено пріоритетність впливу характеристик одержаних наносистем на повноту прояву їх функціональних властивостей: антимікробні властивості – «*склад наносистеми*»> «*дзета-потенціал*»> «$d_{ср}$*НЧ*»; антиоксидантні властивості – «*загальний вміст*

поліфенольних сполук (ЗВФС) та флавоноїдів (ЗВФ)»; каталітичні – «*склад наносистеми*» > «*розмір НЧ/розмір ядра*»; оптичні – «*склад наносистеми*» > «$d_{ядра/оболонки}$*НЧ*»;

Запропоновано плазмохімічний спосіб одержання метал-напівпровідникових наноструктур складу Me_xO_y=TiO_2/Ag,$Au_{НЧ}$, в якому формування наночастинок відбувається безпосередньо в результаті дії надрідинного розряду на систему складу «*водний розчин прекурсору* (Me^+)*+СТАБ)/*TiO_2» і одержані наноструктури представлені імпергованими НЧ на поверхні зразків оксид титану. Доведено, що плазмохімічно одержані наноструктури забезпечують збільшення фотокаталітичної активності наносистем в реакціях деструкції барвників (індигокармін (Е 132), барвник Е 124 (Понсо 4R)) та лікарських та ветеринарних засобів (диклофенак, тетрациклін, ципрофлоксацин) при одночасному зменшенні довжини хвилі опромінення з УФ-С/В до УФ-А зони.

Науково-технічна новизна розробок підтверджена охоронними документами України на об’єкти права інтелектуальної власності - 11 патентів України (8 патентів на винахід та 3 патенти на корисну модель).

Результати дисертаційної роботи апробовано та впроваджено на вітчизняних підприємствах та у навчальному процесі, а саме: 1) Спосіб одержання наносистем благородних металів (Ag, Au) різної структурної організації: монометалічних та біметачіних наносистем структури сплав, «ядро-оболонка» і композитів на їх основі (метал-напівпровідникових наноструктур Me_xO_y=TiO_2/Ag, Au НЧ) (ТОВ «КНП-Технологія» (м. Дніпро); 2) Наносистеми благородних металів (наносистеми срібла (Ag) із стабілізаторами ряду екстрактів переробки рослинної сировини використано у складах косметичних засобів для формування у продукції виражених антимікробних та антиоксидантних властивостей (ТОВ «Лукі-лук» (м. Київ), ТОВ «Лак-Санте» (м. Київ); 3) Розроблена технічна документація ТУ У 20.4-44528312-001:2022 «Засіб косметичний антисептичний. Технічні умови». Одержано акт державної санітарно-епідеміологічної експертизи №12-2-18-2/7003. 4) Контроль кількості

пестицидів з «Реєстр пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні» відповідно до вимог щодо максимально дозволених рівнів залишку пестицидів у певних продуктах, встановлені Регламентом ЄС №396/2005, та інших речовин (меламін у молочних продуктах), що підлягають визначенню та контролю в продуктах рослинного і тваринного походження (ТОВ «Агроперемога 2000» (м. Дніпро), ТОВ «Дніпроолія» (м. Дніпро), ТОВ «Бердянський м'ясокомбінат» (м. Бердянськ); 5) Метал-напівпровідникові наноструктури апробовані у системах фотокаталітичного розкладання фармацевтичних речовин та барвників ТОВ «ФЛЮЇД МЕНЕДЖМЕНТ СІСТЕМС» (м. Київ), ТОВ «Бердянський м'ясокомбінат» (м. Бердянськ); 6) Результати дисертаційної роботи використовуються в навчальному процесі кафедри технології неорганічних речовин та екології ДВНЗ УДХТУ при підготовці бакалаврів та магістрів за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія та 101 Екологія.

Ключові слова: *дисперсії, надрідинний плазмовий розряд, наночастинки, наносрібло, нанозолото, стабілізатори, біметалічні наночастинки, композити, властивості наносистем*

ABSTRACT

Skiba M. I. Plasma-chemical obtaining of functional mono- and bimetallic nanosystems of silver and gold. – Qualifying scientific work on manuscript rights.

Thesis for obtaining the scientific degree of Doctor of Engineering Sciences in the speciality 05.17.01 "Technology of inorganic substances" (16 – Chemical engineering and bioengineering). – Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, 2023.

The thesis is devoted to solving the current scientific and technical problem of creating physicochemical bases and technologies for unified plasma-chemical obtainig of metals (Ag, Au) nanosystems with the different structural organizations:

monometallic nanoparticles (Ag, Au), their bimetallic composites with "alloy" (Ag-Au) and "core-shell" (Au_{core}-Ag_{shell} or Ag_{core}-Au_{shell}) type and composites based on them (metal-semiconductor nanostructures Me_xO_y=TiO_2/$NP_{Me=Ag-Au}$) with a controlled level of functional properties (in particular, antimicrobial, photo- and catalytic, antioxidant, sensory activity, etc), principles of their regulation and forecasting for functional usage in different fields of human activity.

A plasma-chemical approach (anode-type plasma discharge) is proposed as a unified method for controlled synthesis of nanosystems, and its effectiveness for obtaining nanoparticles (NP) of silver, gold, and bimetallic nanoparticles of a given composition and structure with the "core-shell" or "alloy" types in an aqueous medium with predictable/controlled physicochemical characteristics and functional properties has been proven.

The developed method of obtaining nanosystems made it possible to implement a unified short-term one- and two-stage synthesis process of Ag, Au nanoparticles and their bimetallic "silver/gold" nanoparticles with the "alloy" and "core-shell" types and nanocomposite with a broad list of stabilizer reagents, which maximized the scope of practical use of nanosystems. It has been demonstrated that ionogenic and nonionic stabilizers and extracts of plant raw material processing products can be used to stabilize NPs formed under the conditions of plasma chemical synthesis (ionic/nonionic stabilizers: sodium citrate, sodium alginate, sodium carboxymethylcellulose, polyvinyl alcohol (PVP), polyvinylpyrrolidone (PVP); nonionic surfactants: polysorbates Tween-80, Tween-20, tert-octylphenyl ether of polyethylene glycol Trixton-100), organic compounds from extracts of plant raw materials processing products (cakes of plant raw materials processing products: grapes (*Vitis*), orange (*Citrus*), peach (*Prunus persica*), plum (*Prunus domestica*), apple (*Rosaceae*), banana (*Musaceae*)).

The main regularities of the formation of mono- and bimetallic nanosystems of noble metals: monometallic nanoparticles, their bimetallic compositions of the "alloy" (Ag-Au) and "core-shell" (Au_{core}-Ag_{shell} or Ag_{core}-Au_{shell}) type in an aqueous medium by an anode-type superfluid plasma discharge from metal precursors have

been established. Therefore, based on the researches results used modern physicochemical methods of analysis (scanning and transmission microscopy, spectrophotometry, dynamic light scattering, X-ray phase, elemental analysis), it was established that as a result of the action of an anode-type plasma superfluid discharge on the system " *precursor aqueous solution* of *[Me^+ (Ag^+ or Au^{3+})]:[STABILIZER (STAB)], [Ag^+/Au^{3+}]:[STAB], [NP_{core}/Me^+_{shell}]:[STAB]*" is the formation of nanosystems (dispersions of silver nanoparticles), where metal nanoparticles have different structural organization: monometallic nanoparticles of Ag, Au metals, bimetallic nanoparticles of Ag-Au metals of the "alloy" and "core-shell" type, respectively. During the plasma-chemical formation of nanosystems of metal nanoparticle dispersions, the typical stages of the nucleation processes and growth of metal nanoparticles are fixed.

For the first time, scientific ideas about the mechanisms and features of the formation of monometallic nanosystems of noble metals Ag and Au under the action of a superfluid plasma discharge with the anode type were developed. A theoretical thermodynamics analysis of metal nanoparticles nucleation in solutions was carried out using quantum chemistry methods. Evaluation of the thermodynamic parameters of possible reactions for the stable Ag_n clusters formation in the presence and absence of a stabilizer as prototypes for the nucleation of silver nanoparticles under conditions of homogeneous nucleation indicates the following: 1) it is thermodynamically possible to form stable clusters with different structures $Ag_{n(n=2-4)}$ (ΔG^0= -385÷-150 kJ/mol); the presence of the stabilizer affects the formation of certain types of clusters; 2) during the formation of clusters, the association of Ag_n^0 with a silver cation is more likely, and the preferred way for the critical nucleus forming is the sequential growth of charged polyatomic clusters. The presence of a short-term stage during the process of formation of nanometallic dispersions, characterized by monodispersity of metal nanoparticles with a size of d_{av} = 2÷5 nm, the polydispersity index of mono systems (PDI=0.2–0.25), the phase of fluctuations in the release of nanoparticles and their subsequent growth, was theoretically substantiated and experimentally confirmed.

The proposed science-based principles of obtaining monometallic nanosystems with controlled physicochemical characteristics under plasma chemical synthesis conditions are as follows: selection of technological parameters of synthesis and stabilizer (STAB) from several ionic/non-ionic stabilizers and organic compounds of extracts of plant raw materials processing products that provide stabilization and controlled growth of nanoparticles; for bimetallic compounds with the "alloy" type by additional control of the ratio [Ag^{+}/Au^{3+}]:[STAB]; for bimetallic compounds with the " Me_{core}/Me_{shell} " type by additionally varying the size of the NP core and their stability.

For the first time, a theoretically grounded and experimentally confirmed scientific approach has been developed for organic compounds of extracts of plant raw materials processing products as stabilizers for the superfluid plasma-chemical synthesis of nanosystems. The principle of stabilizer selection is based on the total content of polyphenolic compounds and the total content of flavonoids in the initial secondary plant material as a prognostic and comparative indicator of dimensional parameters and stability of nanosystems.

It is shown that the use of a certain type of stabilizers allows obtaining stable dispersions of nanoparticles with the following characteristics: Silver NPs – polydispersity index PDI = 0.2–0.4, λ = 389–415 nm, d_{av} = 10–35 nm, zeta potential up to –45 mV; Gold NPs – PDI = 0.25–0.35, λ = 535–860 nm, d_{av} = 32–85 nm, stable, zeta potential up to –41.8 mV; bimetallic NP with the "alloy" type – PDI = 0.38–0.42, λ = 435–520 nm, d_{av} = 20–85 nm, zeta potential up to –41.8 mV; bimetallic NPs with the “core-shell” type (Au_{core}/Ag_{shell} or Ag_{core}/Au_{shell}) – PDI = 0.38–0.42, λ = 450–540 nm; $d_{av(core+shell)}$ = 20–85 nm, zeta potential up to –41.8 mV.

For the first time an analysis of the influence of parameters and conditions of plasma chemical synthesis on the process of formation and characteristics of nanosystems was carried out. The significance of the parameters that affect the formation, stabilization, and physicochemical characteristics of mono- and bimetallic nanoparticles during the plasma-chemical process is determined: for monometallic dispersions of Ag and Au NPs, it decreases in the following order: *"stabilizer type"*> *"[Me^{+}]:[STAB] ratio"*> *"duration of plasma discharge treatment"*; for bimetallic

dispersions of NPs with the Ag-Au “alloy” type, decreases in the following order: *"ratio [Ag^+/Au^{3+}]"> "ratio [Ag^+/Au^{3+}]:[STAB]"> "type of stabilizer"> "duration of discharge treatment"*; for nanosystems with the “core-shell” type, it decreases in the following order: *"core NP size"> "core stabilizer type"> "[Au_{core}-Ag_{shell}] ratio"> "stabilizer type"> "discharge treatment duration"*.

Functional antibacterial, catalytic, antioxidant and sensory properties have been established for mono- and bimetallic nanosystems of noble metals: monometallic nanoparticles (Ag, Au), their bimetallic compositions with the "alloy" (Ag-Au) and "core-shell" (Au_{core}-Ag_{shell} or Ag_{core}-Au_{shell}) type.

Antimicrobial activity against gram-negative strains of *E. coli* and *P. Aeruginosa* (MIC and MBC is at the level of 12.5-40.0 μg/ml and 32.0-160.0 μg/ml and gram-positive strain *S. aureus* (31.0-310 μg/ml), antifungal effect against *C. albicans* (23.0-85.0 μg/ml). The obtained silver nanosystems show pronounced antibacterial, fungicidal and antifungal activity at the level of the best world analogues (the conclusion on safety (toxicity indicators, toxicological and hygienic safety indicators) is confirmed by the report "EKOGINTOX" of the SE "Scientific Center of Preventive Toxicology, Food and Chemical Safety named after Academician L.I. Medved, Ministry of Health of Ukraine", the State Sanitary and Epidemiological Service of Ukraine.

The antioxidant activity of nanoparticle dispersions appears exclusively when using as stabilizers extracts of the products of plant raw materials processing: grapes (*Vitis*), orange (*Citrus*), apple (*Rosaceae*), banana (*Musaceae*) at the level of ~50-90% for concentrations of nanosystems about 0.12-1.5 mg/ml. The catalytic activity of NPs for the reduction of the following organic compounds has been demonstrated: nitrophenols (4-nitrophenol, 2-nitrophenol), indicators/dyes (methylene blue, methyl orange, indigo carmine (E 132), dye E 124 (Ponceaut 4R), in the presence of the borohydrate reducing reagent depends from the composition of nanosystems.

The generalized results of the study indicate the catalytic activity of plasma-chemically obtained monometallic and bimetallic nanosystems. It was established that bimetallic nanosystems show higher values of catalytic activity compared to monometallic nanosystems regardless of the stabilizers types; the catalytic activity of NP decreases in the following order: $NP_{Au_{core}-Ag_{shell}}$ >$NP_{Au/Ag}$ alloy > NP_{Au}> NP_{Ag}.

The dependence of the functional properties of nanosystems on their physical and chemical characteristics and composition has been scientifically substantiated and experimentally confirmed. The priority of the effect of the characteristics of the obtained nanosystems on the completeness of their functional properties was determined: antimicrobial properties – *"nanosystem composition"*> *"zeta potential"*> *"d_{av} NP"*; antioxidant properties – *"total content of polyphenolic compounds (TPCCs) and flavonoids (TFCCs)"*; catalytic – *"nanosystem composition"* > *"NP size/core size"*; optical – *"nanosystem composition"* > *"$d_{core/shell}$ of NP"*.

A plasma-chemical method for obtaining metal-semiconductor nanostructures of Me_xO_y=TiO_2/Ag,Au_{NP} is proposed, in which the formation of nanoparticles occurs directly as a result of the superfluid discharge action on the composition system *"aqueous precursor solution ((Me^+)+ STAB)/TiO_2"*, and the resulting nanostructures are represented by impregnated NP on the surface of titanium oxide samples. It has been proven that plasma chemically obtained nanostructures provide an increase in the photocatalytic activity of nanosystems in the destruction reactions of dyes (indigo carmine (E 132), dye E 124 (Ponsot 4R)) and medicinal and veterinary agents (diclofenac, tetracycline, ciprofloxacin) while simultaneously reducing the wavelength of irradiation from UV-C/B to UV-A zone.

The scientific and technical novelty of the developments is confirmed by protective documents of Ukraine for objects of intellectual property law - 11 patents of Ukraine (8 invention patents and 3 utility model patents). The results of the dissertation were tested and implemented at domestic enterprises and in the educational process, namely: 1) The method of obtaining nanosystems of noble metals (Ag, Au) of different structural organization: monometallic and bimetallic nanosystems with an alloy and "core-shell" structure, and composites based on them

(metal-semiconductor nanostructures Me_xO_y=TiO_2/Ag, Au NP) (LLK"KNP-Technology" (Dnipro)); 2) Nanosystems of noble metals (nanosystems of silver (Ag) with stabilizers from extracts of vegetable raw materials processing (*Vitis* (grapes), *Citrus* (orange), *Rosaceae* (apple), *Musaceae* (banana)) are used in the composition of cosmetic products to create pronounced antimicrobial and antioxidant properties in products (LLK "Luki-Luk" (Kyiv), LLK "Lak-Sante" (Kyiv)); 3) The technical documentation has been developed – Technical conditions of Ukraine 20.4-44528312-001:2022 "Cosmetic antiseptic. Technical terms". The state sanitary-epidemiological examination report №12-2-18-2/7003 was received.; 4) Control of the amount of pesticides from the "Register of pesticides and agrochemicals approved for use in Ukraine" in accordance with the requirements for the maximum permitted levels of pesticide residues in certain products, established by EU Regulation No. 396/2005, and other substances (melamine in dairy products) that are subject to determination and control in products of plant and animal origin ("Agroperemoga 2000" LLC (Dnipro), "Dniprooliya" LLC (Dnipro), "Berdyansky meat processing plant" LLC (Berdyansk); 5) Metal-semiconductor nanostructures were tested in the systems of photocatalytic decomposition of pharmaceutical substances and dyes of LLC "FLUID MANAGEMENT SYSTEMS" (Kyiv), LLC "Berdyansky meat processing plant" (Berdyansk); 6) The results of the doctorate thesis are used in the educational process of the Department of Technology of Inorganic Substances and Ecology at the Ukrainian State University Chemical Technical for teaching bachelors and masters in the speciality 161 Chemical Technologies and Engineering and 101 Ecology.

Key words: dispersions, under liqude plasma discharge, nanoparticles, nanosilver, nanogold, stabilizers, bimetallic nanoparticles, composites, properties of nanosystems.

Список публікацій здобувача

Наукові праці, що розкривають основні наукові результати дисертації.

1. Півоваров, О.А. Обробка води та водних розчинів контактною нерівноважною плазмою: теорія і практика: монографія / О.А. Півоваров, **М.І. Скиба.** – Дніпро: Акцент ПП, 2021. – 427 с. ISBN 978-966-97887-7-1. *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів)*.

2. Трус, І.М., Воробйова, В.І., Галиш, В.В., **Скиба, М.І.** Розробка поліфункціональних матеріалів для ресурсозберігаючих екологічно безпечних технологій : монографія. – К.: Видавничий дім «Кондор», 2021. – 218 с. ISBN 978-617-8052-78-2. *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту 1 розділу, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка розділу рукопису).*

3. Трус, І.М., Галиш, В.В., **Скиба, М.І.**, Радовенчик, Я.В., Гомеля, М.Д. Нові високоефективні методи очищення води від розчинних та нерозчинних полютантів : монографія. І.М. Трус, В.В. Галиш, **М.І. Скиба,** , Я.В. Радовенчик, М.Д. Гомеля. – Київ: Видавничий дім «Кондор», 2020. – 272 с. ISBN 978-617-7841-55-4. *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту 1 розділу, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка розділу рукопису).*

4. Василенко, І.А., Чупринов, Є.В., Іванченко, А.В., **Скиба М.І.**, Воробйова, В.І., Галиш, В.В. Зелені технології у промисловості: Монографія / І.А. Василенко, Є.В. Чупринов, А.В. Іванченко та ін. – Дніпро: Акцент ПП, 2019. – 366 с. ISBN 978-966-921-240-5. *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту 1 розділу, узагальнення та інтерпретація результатів).*

5. Сорочкіна, К.О., **Скиба**, **М.І.,** Пасенко, О.О. Технології наноструктурованих метал оксигідроксидних і металічних матеріалів:

монографія / К. О. Сорочкіна, **М.І. Скиба**, О.О. Пасенко. – Дніпро: Акцент ПП, 2018. – 185 с. ISBN 978-966-921-194-1. *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту синтезу наносистем благородних металів, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка розділу рукопису).*

6. **Skiba, M.**, Vorobyova, V. Green synthesis of monometallic, bimetallic nanoparticles and composite materials: properties and applications. Scientific development and achievements: monograph. LP22772, 20-22 Wenlock Road, London, N1 7GU, 2018, Vol. 4. P. 156–171. *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

7. **Skiba, M.**, Vorobyova, V., Kovalenko, I., Makarshenko, N. Synthesis and characterization of silver nanoparticle and Ag^0(NPs)/TiO_2 nanocomposite by «green» plasma–liquid method: enhancement photocatalytic decomposition tetracycline antibiotic from aqueous solutions. Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2023. Vol. 752 (1). P. 51–67. DOI: 10.1080/15421406.2022.2091272. (Іноземне видання, Scopus (Q3)). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

8. **Skiba, M.**, Vorobyova, V. Evaluation of antibacterial, antioxidant, photocatalytic activities of silver-decorated TiO_2 comparison green and classic capping agent. Appl Nanosci. 2023. https://doi.org/10.1007/s13204-022-02748-4 (Іноземне видання, **Scopus (Q2)**). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

9. **Skiba, M.**, Vorobyova, V., Sorochkina, K. Bio-Green and Classical Stabilize Agents of Nanoparticles in Silver-Doped Titanium Dioxide: The Influence on Antioxidant, Photocatalytic, and Bactericidal Activities. Plasmonics. 2022. Vol. 17 (5). P. 2221–2234. DOI: 10.1007/s11468-022-01706-8. (Іноземне видання, **Scopus (Q3)**). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання*

дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).

10. **Skiba, M.**, Vorobyova, V. Sorochkina, K. Phyto-Green (Grape, Orange Pomace) and Chemical Fabricated Silver Nanoparticles: Influence Type of Stabilizers Component on Antioxidant and Antimicrobial Activity. J Clust Sci. 2022. P. 1-19. (Іноземне видання, **Scopus (Q3)**). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

11. **Skiba, M.**, Vorobyova, V. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using prunus persica L. (peach pomace) with natural deep eutectic solvent and plasma-liquid process. Chemical Papers. 2022. Vol. 76. P. 5789–5806. DOI: 10.1007/s11696-022-02274-1. (Іноземне видання, **Scopus (Q2)**). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

12. **Skiba, M.**, Vorobyova, V. Synthesis of silver nanoparticles in a plasma electrochemical system for degradation of environmental pollutants. Materials Today: Proceedings. 2022. Vol. 50. P. 492-495. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.11.300 (Іноземне видання, Scopus). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

13. Vorobyova V., Vasyliev G., Uschapovskiy D., Lyudmyla K., **Skiba M.** Green synthesis, characterization of silver nanoparticals for biomedical application and environmental remediation. Journal of Microbiological Method. 2022. Vol. 193. Article ID 106384. DOI: 10.1016/j.mimet.2021.106384. (Іноземне видання, **Scopus (Q2)**, Web of Science). *(Особистий внесок здобувача: одержання наносистем, аналіз та інтерпретація експериментальних даних).*

14. **Skiba, M.**, Vorobyova V. Green bio-synthesis of silver nanoparticles and their catalytic activity for methyl orange degradation. Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2022. Vol. 57(1). P. 54–62. (Іноземне видання, Scopus **(Q3)**), Index Copernicus). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та*

завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).

15. **Skiba, M.**, Vorobyova, V. Rapid Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Decoration on TiO_2 by Plasma-Over-Liquid Process: Characterization and Application for Tetracycline Antibiotic Degradation. Iranian Journal of Catalysis. 2021. Vol. 11 (4). P. 377–387. (Іноземне видання, **Scopus (Q3)**). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

16. **Skiba, M.,** Vorobyova, V., Pasenko, O. Surface modification of titanium dioxide with silver nanoparticles for application in photocatalysis. Applied Nanoscience. 2022. Vol. 12 (4). P. 1175–1182. (Іноземне видання, **Scopus (Q2)**). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів).*

17. Воробйова, В.І., Васильєв, Г.С., Пилипенко, І.В., **Скиба, М.І.** Композит на основі каоліну та наночастинок срібла, синтезованих із використанням відходів переробки винограду. Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки. 2021. Том 32 (71) Ч. 2. № 2. С. 118–124. (Фахове видання категорії Б). *(Особистий внесок здобувача: синтез наносистем срібла, аналіз та інтерпретація експериментальних даних).*

18. **Skiba, M.I.,** Vorobyova, V.I. Synthesis of Ag/TiO_2 nanocomposite via plasma liquid interactions and degradation methylene blue. Applied Nanoscience. 2020. Vol. 10. P. 4717–4723. DOI:10.1007/s13204-020-01422-x. (Іноземне видання, **Scopus (Q2)**). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

19. **Skiba, M.I.**, Vorobyova, V.I., Pivovarov, O.A., Makarshenko, N.P. Green synthesis of silver nanoparticles in the presence of polysaccharide: Optimization and characterization. Journal of Nanomaterials. 2020. Vol. 2020. P. 1–10. Article ID 3051308. DOI: 10.1155/2020/3051308. **(Іноземне видання, Scopus (Q2)**). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання*

дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).

20. **Skiba, M.I.**, Vorobyova, V.I., Kosogina, I.V. Preparation of Silver Nanoparticles in a Plasma-Liquid System in the Presence of PVA: Antimicrobial, Catalytic, and Sensing Properties. Journal of Chemistry. 2020. Vol. 2020, (Article ID 5380950). P. 1–10. DOI: 10.1155/2020/5380950. **(Іноземне видання, Scopus (Q2)**). *(Особистий внесок здобувача: одержання наносистем, аналіз та інтерпретація експериментальних даних).*

21. **Skiba, M.I.**, Vorobyova, V.I., Shakun, A.S. Plasma-chemical prepared aqueous grape pomace extract as green reductant for the synthesis of silver nanoparticles: antimicrobial and antioxidant activity. Journal of Chemical Technology & Metallurgy. 2020. Vol. 55 (1). P. 52–59. **(Іноземне видання, Scopus (Q3)**). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

22. Vorobyova, V., Vasyliev, G., **Skiba, M.** Eco-friendly “green” synthesis of silver nanoparticles with the black currant pomace extract and its antibacterial, electrochemical, and antioxidant activity. Applied Nanoscience. 2020. Vol. 10. P. 4523–4534. DOI: 10.1007/s13204-020-01369-z. (Іноземне видання, **Scopus (Q2)**). *(Особистий внесок здобувача: одержання наносистем, аналіз та інтерпретація експериментальних даних).*

23. **Skiba, M.I.**, Vorobyova, V.I., Pivovarov, O.A., Sorochkina, K.O., Shakun A.S. Plasma-chemical-assisted synthesis of silver nanoparticles using grape pomace waste. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. 2020. Vol. 1. P. 53–60. (Фахове видання категорії А, **Scopus (Q3)**). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

24. **Skiba, M.I.,** Vorobyova, V.I., Kovalenko, I.L., Shakun, A.S. Synthesis of tween-coated silver nanoparticles by a plasma-chemical method: Catalytic and antimicrobial activities. Chemistry & Chemical Technology. 2020. Vol. 14, № 3. P.

297–303. (Фахове видання категорії А, **Scopus (Q3)**). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

25. **Skiba, M**., Kurmakova, I., Bondar, O., Demchenko, N., Vorobyova, V. The production of silver nanoparticles and thei effect on sulfate reducing bacteria under steel microbial corrosion. Chemistry & Chemical Technology. 2020. Vol. 14 (1). P. 70–75. (Фахове видання категорії А, **Scopus (Q3)**). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

26. **Skiba, M.I.**, Pivovarov, O.A., Vorobyova, V.I. The Plasma-Induced Formation of PVP-Coated Silver Nanoparticles and Usage in Water Purification Chemistry & Chemical Technology. Vol. 14 (1). 2020. P. 47–54. (Фахове видання категорії А, **Scopus (Q3)**). *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

27. Vasyliev, G., Vorobyova V., **Skiba M.**, Khrokalo, L. Green synthesis of silver nanoparticles using waste products (apricot and black currant pomace) aqueous extracts and their characterization. Advances in Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 2020 (3). P. 1–11. DOI: 10.1155/2020/4505787 (Іноземне видання, **Scopus (Q2)**). *(Особистий внесок здобувача: синтез наносистем срібла, аналіз та інтерпретація експериментальних даних).*

28. **Скиба, М.І.**, Воробйова, В.І. Дослідження титану (IV) оксиду модифікованого наночастинками срібла для очищення стічних вод текстильних виробництв. Вісник Національного університету "Чернігівська політехніка". 2020. № 2 (93). P. 37–41. DOI:10.25140/2411-5363-2020-1(19)-272-279. (Фахове видання категорії Б, Index Copernicus). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

29. **Skiba, M.**, Vorobyova, V. Synthesis silver nanoparticles and its application for wastewater treatment: catalytic and photocatalytic degradation methylene blue. Water and water purification technologies. Scientific and technical

news. 2020. № 2. P. 46–58. DOI: 10.20535/2218-93002722020207255. (Фахове видання категорії Б, Index Copernicus). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

30. **Skiba, M.**, Pivovarov A. Plasma-assisted advanced oxidation process and novel materials for water and wastewater treatment. Water and water purification technologies. Scientific and technical news. 2020. № 3. P. 22–28. DOI: 10.20535/wptstn.v28i3.207254. (Фахове видання категорії Б, Index Copernicus). (Фахове видання категорії Б, Index Copernicus). *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

31. **Skiba, M.I.**, Vorobyova V.I. Synthesis of Silver Nanoparticles Using Orange Peel Extract Prepared by Plasmochemical Extraction Method and Degradation of Methylene Blue under Solar Irradiation. Advances in Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 2019. P. 1–8. DOI: 10.1155/2019/8306015. (Іноземне видання, **Scopus (Q2)**). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

32. **Skiba M.**, Pivovarov A., VorobyovaV., Derkach T., Kurmakova I. Plasma-chemical formation of silver nanoparticles: The silver ions concentration effect on the particle size and their antimicrobial properties. Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2019. Vol. 54 (2). P. 311–318. (Іноземне видання, **Scopus (Q3)**). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів).*

33. **Skiba M.I.**, Vorobyova V. The plasma-chemical formation of polysorbate 80-coated silver nanoparticles and composite materials for water treatment. Pigment & Resin Technology. 2019. Vol. 48 (5). P. 431–438. DOI: 10.1108/prt-11-2018-0114 (Іноземне видання, **Scopus (Q3)**). (Особистий внесок

здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів).

34. Pivovarov, O., Derkach, T., **Skiba, M.** Low-pressure discharge plasma treatment of aqueous solutions with Mn, Cr and Fe. Chemistry and Chemical Technology. 2019. Vol. 13 (3). P. 317–325. DOI: 10.23939/chcht13.03.317 (Фахове видання категорії А, **Scopus (Q3)**). *(Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

35. **Skiba, M.**, Pivovarov, A., Vorobyova, V. Green synthesis of silver nanoparticles and their catalytic application for the degradation of organic pollutants. Вісник Черкаського державного технологічного університету. 2019. № 3. P. 92–98. DOI: 10.24025/2306-4412.3.2019.178444. (Фахове видання категорії Б, Index Copernicus). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів).*

36. **Skiba, M.**, Pivovarov A., Makarova A., Vorobyova V. Plasmochemical preparation of silver nanoparticles: thermodynamics and kinetics analysis of the process. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2018. Vol. 2, № 6 (92). P. 4–9. (Фахове видання категорії А, **Scopus (Q3)**). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

37. **Skiba, M.I.**, Pivovarov, A.O., Makarova, A.K., Parkhomenko, V.D. One-pot synthesis of silver nanoparticles using nonequilibrium low temperature plasma in the presence of polyvinyl alcohol. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2018. № 3. P. 113–120. (Фахове видання категорії А, Scopus). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

38. **Skiba, M.,** Vorobyova, V., Pivovarov, A., Shakun, A., Gnatko, E., Trus I. "Green" synthesis of nanoparticles of precious metals: Antimicrobial and catalytic properties. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2018. Vol. 5, № 6 (95). P. 51–58. (Фахове видання категорії А, **Scopus (Q4)**). *(Особистий*

внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).

39. **Skiba, M.**, Pivovarov, A., Makarova, A., Vorobyova, V. Plasma-chemical synthesis of silver nanoparticles in the presence of citrate. Chemistry Journal of Moldova. 2018. Vol. 13, № 1. P. 7–14. DOI:10.19261/cjm.2018.475. (Іноземне видання, **Scopus (Q4)**). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

40. **Skiba, M.**, Vorobyova, V. Green synthesis of silver nanoparticles using grape pomace extract prepared by plasma-chemical assisted extraction method. Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2018. Vol. 674, № 1 (13). P. 142–151. 10.1080/15421406.2019.1578520. (Іноземне видання, **Scopus (Q3)**). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

41. Pivovarov, O.A., **Skiba, M.I.**, Makarova, A.K., Vorobyova, V.I., Pasenko O.O. Preparation of silver nanoparticles by contact nonequilibrium low-temperature plasma in the presence of sodium alginate. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2017. № 6. P. 82–88. (Фахове видання категорії А, **Scopus**). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

42. **Скиба, М.І.**, Півоваров, О.А., Макарова, А.К., Воробйова, В.І. Метод отримання нанодисперсій срібла під дією плазмового розряду за наявності водорозчинного полімеру. Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2017. № 6(116). С. 112–119. (Фахове видання категорії Б). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування та проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

43. **Skiba, M.I.**, Pivovarov, A.A., Makarova, A.K., Vorobyova, V.I. Obtained of bimetallic nanoparticles by plasma discharge. Вібрації в техніці та технологіях. 2017. № 3 (86). P. 97–101. (Фахове видання категорії Б).

(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування та проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).

44. **Skiba, M.**, Pivovarov, A., Vorobyova, V. Green synthesis of silver nanoparticles using grape pomace waste for the degradation of pharmaceuticals drugs and organic dyes. Вібрації в техніці та технологіях. 2019. № 2 (93). P. 37–41. (Фахове видання категорії Б). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування та проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

45. **Skiba, M.I.**, Pivovarov, A.A., Makarova, A.K., Vorobyova, V.I., Vasylenko, I.A, Pasenko, A.A. Obtaining solutions of silver nanoparticles under plasma discharge. Odes'kyi Politechnichnyi Universytet Pratsi. 2017. № 2 (52). P. 93–100. (Фахове видання категорії Б). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування та проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

46. **Skiba, M.**, Vorobyova, V., Pivovarov, A. Trus I. Preparation of silver nanoparticles using atmospheric discharge plasma for catalytic reduction of p-nitrophenol: the influence of pressure in the reactor. Pigment & Resin Technology. 2020. Vol. 49 (6). P. 449–456. (Іноземне видання, **Scopus (Q3)**). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування та проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

47. **Skiba, M.**, Pivovarov A., Vorobyova V. Preparation of silver nanoparticles under the action of a plasma discharge and their antimicrobial properties: formation of clusters and silver particles. Proceedings of Odessa Polytechnic University, 2018. 3(56). С. 80–88. (Фахове видання категорії Б). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування та проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

48. Пасенко, О.О., **Скиба, М.І.**, Макарова, А.К., Воробйова, В.І., Півоваров, О.А. Плазмохімічне одержання наночасток срібла. ВХХТ. 2016. № 5-6. С. 93–97. (Фахове видання категорії А, Scopus). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування та проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

49. **Воробйова,* М.І.**, Півоваров О.А., Воробйова В.І., Фролова Л.А. Синтез наночастинок золота з водних розчинів тетрахлороаурату (ІІІ) водню плазмохімічним способом. Вісник східно-європейського національного університету ім. Володимира Даля. 2014. № 4 (70). С. 59–64. (Фахове видання категорії Б). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування та проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

50. **Скиба, М.І.**, Півоваров, О.А., Макарова, А.К., Воробйова, В.І., Гнатко О. М. Плазмохімічно оброблена вода та водні розчини для знезараження питної води. Вісник ЧДТУ. 2016. № 3. С. 240–246. (Фахове видання категорії Б). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування та проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

51. **Воробйова*, М.І.**, Півоваров, О.А. Формування колоїдних наночасток срібла з водних розчинів $AgNO_3$ під дією контактної нерівноважної плазми // Вісник ЧДТУ. 2014. № 4. С. 39–44. (Фахове видання категорії Б). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування та проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

52. Пат. 124469 Україна, МПК (2006.01) C01G 5/00, B22F 9/20, B82B 3/00. Спосіб одержання наночастинок срібла / **Скиба М.І.**, Воробйова В.І.; заявник та патентовласник Держ. вищ. навч. заклад «Укр. держ. хім. – технол. ун-т». - № а 2019 02791; заявл. 21.03.19; опубл. 23.09.21, Бюл. № 38. *(Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка патенту).*

53. Пат. 116959 Україна, МПК (2018.01) B82Y 40/00, B82B 3/00. Спосіб одержання біметалевіх наночастинок дорогоцінніх металів / **Скиба М.І.**, Півоваров О.А.; заявник та патентовласник Держ. вищ. навч. заклад "Укр. держ. хім. - технол. ун-т." – № а 2017 04111; заявл. 25.04.17; опубл. 25.05.18, Бюл. № 10. *(Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка патенту).*

54. Пат. 117070 Україна, МПК (2018.01) B01J 13/00, A61K 33/38 (2006.01) A 61K 31/715 Спосіб отримання водорозчинної бактирицидної композиції, що містить наночастинки срібла / **Скиба М.І.**, Півоваров О.О., Воробйова В.І. (Україна); заявник та патентовласник Держ. вищ. навч. заклад "Укр. держ. хім. - технол. ун-т."; – № а 2017 04122; заявл. 25.04.17; опубл. 11.06.18, Бюл. № 11. *(Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка патенту).*

55. Пат. 121405 Україна, МПК (2006) B01J 20/30 (2006.01), B01J 20/06 (2006.01), C01G 5/00, C01G 25/00, C01F 7/00, B82B 3/00, B82Y 30/00. Спосіб одержання гранульованих сорбентів на основі оксигідроксидів металів з домішками Ag^{+}/Ag^{0} матеріалу / Сорочкіна К.О., Смотраєв Р.В., **Скиба М.І.** (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ "Укр. держ. хім. - техн. ун-т." – № а 201712175; заявл. 11.12.17; опубл. 25.05.2020, бюл. № 10. *(Особистий внесок здобувача: підготовка зразків наносрібла).*

56. Пат. 121424 Україна, МПК (2006) C01B 32/372 (2017.01), B01J 20/20 (2006.01), B01J 20/32 (2006.01), B01J 13/00, A61K 33/38 (2006.01), A61K 33/44 (2006.01), A61K 9/14 (2006.01), B82B 3/00. Спосіб одержання адсорбційно-бактерицидного матеріалу / **Скиба М.І**, Воробйова В.І. (Україна); заявник та патентовласник Держ. вищ. навч. заклад "Укр. держ. хім. - технол. ун-т."; – № а 201806776; заявл. 15.06.18; опубл. 25.05.2020, бюл. № 10. *(Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка патенту).*

57. Пат. 121072 Україна, МПК(2017.01) C01B 32/30 (2017.01), B01J 20/30 (2006.01) Спосіб одержання активованого модифікованого вугілля / **Скиба М.І.,** Воробйова В.І., (Україна); заявник та патентовласник Держ. вищ. навч. заклад "Укр. держ. хім. - технол. ун-т."; – № a 201806778; заявл. 15.06.18; опубл. 25.03.20, Бюл. № 6 *(Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка патенту).*

58. Пат. 117535 Україна, МПК (2018.01) B01J 13/00, B22B 3/00, B82Y 40/00. Спосіб отримання стабілізованих наночастинок срібла **/ Скиба М.І.**, Півоваров О.А., Макарова А.К., Пасенко О.О., Воробйова В.І.; заявник та патентовласник Держ. вищ. навч. заклад "Укр. держ. хім. - технол. ун-т."; – № a 2017 01813; заявл. 27.02.17; опубл. 10.08.18, Бюл. № 15 *(Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка патенту).*

59. Пат. КМ 118334 Україна, МПК (2017.01) B01J 13/00 B82B 3/00. Спосіб отримання стабілізованих наночасток срібла / **Скиба М. І.**, Півоваров О.А., Макарова А. К., Воробйова В.І., Гнатко О.М. (Україна); – № u 2016 10650; заявник та патентовласник Держ. вищ. навч. заклад "Укр. держ. хім. - технол. ун-т."; заявл. 24.10.16; опубл. 10.08.17, Бюл. № 15. *(Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка патенту).*

60. Пат. 117185 Україна, МПК (2017.01) A61K 33/38 (2006.01) B82Y 5/00, Спосіб отримання текстильних матеріалів з антимікробними властивостями / **Скиба М.І.**, Півоваров О.А., Макарова А.К., Воробйова В.І., Гнатко О. М. (Україна) ; заявник та патентовласник Держ. вищ. навч. заклад "Укр. держ. хім. - технол. ун-т."; – № u 2016 10643; заявл. 24.10.16; опубл. 26.06.17, Бюл. № 12. *(Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка патенту).*

61. Пат. 107773 України, МПК (2014.01) B01 J 13/00. Спосіб отримання колоїдного розчину наночасток золота / Півоваров О.А., **Воробйова* М.І.** (Україна) ; заявник та патентовласник ДВНЗ "Укр. держ. хім. - техн. ун-т." – № a 2014 03837 ; заявл. 11.04.14; опубл. 10.05. 15, Бюл. № 3. (*Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка патенту*).

62. Пат. 95003 України, МПК (2014.01) B01 G 13/00. Спосіб отримання колоїдного розчину наночасток срібла / Півоваров О.А., **Воробйова* М.І.** (Україна) ; заявник та патентовласник ДВНЗ "Укр. держ. хім. - техн. ун-т." – № u 2014 06343 ; заявл. 10.06.14; опубл. 10.12.14, Бюл. № 23. (*Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка патенту*).

Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. **Скиба, М.І.** Наноситеми золота і срібла як перспективні матеріали моніторингу пестицидів та важких металів // Стратегія сталого розвитку України: сьогодення та перспективи. матеріали II Всеукраїнської інтернет-конференції, присвяченої 30-річчю кафедри екології, технології захисту навколишнього середовища та лісового господарства Національного університету водного господарства та природокористування. [Електронне видання]. – Рівне : НУВГП, 2022. – С. 151-154.

2. **Скиба, М.І.** Дослідження ефективності застосування плазмохімічно одержаних наносистем срібла для моніторингу пестицидів / Інформаційне суспільство: технологічні, економічні та технічні аспекти становлення (випуск 70) // матеріали Міжнародної наукової інтернет-конференції, (м. Тернопіль, Україна – м. Переворськ, Польща, 22-23 вересня 2022 р.) / WSSG w Przeworsku. – Тернопіль : ФО-П Шпак В.Б. – С. 175-176.

3. Skiba, M. Фізико-хімічні основи плазмохімічного одержання, стабілізації та функціонального використання наносистем благородних металів (Ag, Au) / **M. Skiba** // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження. Матеріали Восьмої міжнародної науково-технічної конференції (м. Львів, 29 вересня–01 жовтня, 2021 р.): – Львів (Україна), 2021. – С. 147-148.

4. **Скиба, М.** Дослідження ефективності модифікованих фотокаталізаторів для знезараження та руйнування фармацевтичних речовин (лікарських препаратів) у водних середовищах / М. Скиба, І. Коваленко, В.

Воробйова І. Трус, Н. Макарченко // Водопостачання і водовідведення: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг. Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції (м. Львів, 20–22 жовтня, 2021 р.): – Львів (Україна), 2021. – С. 18. *(Особистий внесок здобувача: спланування та проведення експерименту, підготовка тез, виступ з доповіддю на конференції).*

5. **Skiba, M**. Плазмохімічне одержання монометалічних наночастинок золота та біметалічних сполук різної структури: сплав та ядро/оболонка / M. Skiba // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин таресурсозбереження. Матеріали Восьмої міжнародної науково-технічної конференції (м. Львів, 29 вересня–01 жовтня, 2021 р.): – Львів (Україна), 2021. – С. 147-148.

6. Vorobyova, V.I. Green synthesized silver nanoparticles: characterization of structural, catalytic degradation activities and antibacterial properties / Vorobyova V.I., G.S. Vasyliev, **M.I. Skiba**, S.O. Kyrii, S.O. Sirenko // Nanotechnology and Nanomaterials (NANO 2021) : abstracts of the Internation research and practice conference (Lviv, August 25 – 27, 2021). – Lviv (Ukraine), 2021. – P. 193. (*Особистий внесок здобувача: спланування та проведення експерименту, підготовка тез*).

7. **Skiba, M.I.** Effect of PVP molecular weight on the plasma-chemical formation of Ag nanoparticles on TiO_2 for enhancing under UV/sunlight photocatalytic degradation of organic day polutant / M.I. Skiba, V.I. Vorobyova // Nanotechnology and Nanomaterials (NANO 2020) : abstracts of the Internation research and practice conference (Lviv, August 26 – 29, 2020). – Lviv (Ukraine), 2021. – P. 226. *(Особистий внесок здобувача: спланування та проведення експерименту, підготовка тез, виступ з доповіддю на конференції).*

8. Bondarenko, S.V., Podushka, D.M., **Skiba, M.I.** Silver nanoparticles: controlled synthesis, sensing properties and environmental applications / S.V. Bondarenko, D.M. Podushka, **M.I. Skiba** // Проблеми та перспективи розвитку сучасної науки : збірник тез доповідей Міжнародної науково-практичної конференції молодих науковців, аспірантів і здобувачів вищої

освіти, м. Рівне, 21-22 травня 2020 року : у 2 ч. Ч. 2. Рівне : НУВГП, 2020. – С. 471-472. *(Особистий внесок здобувача: спланування та проведення експерименту, підготовка тез, виступ з доповіддю на конференції).*

9. **Skiba, M.I.** Early stages of silver nanoparticle formation in aqueous solutions by plasma-chemical discharge / M.I. Skiba, A.K. Makarova, V.I. Vorobyova, A.S. Mahinya // Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2019): тези II Міжнародної (XII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених (Вінниця, березень 19–21, 2019). – Вінниця (Україна), 2019. – С. 155. *(Особистий внесок здобувача: спланування та проведення експерименту, підготовка тез, виступ з доповіддю на конференції).*

10. **Skiba M.I.**, Vorobyova, V.I., Vasilenko, I.A., Mahinya, A.I. Сучасні технології у промисловому виробництві / M.I. Skiba, V.I. Vorobyova, I.A. Vasilenko, A.I. Mahinya // матеріали та програма VI Всеукраїнської науково-технічної конференції (м. Суми, 16–19 квітня 2019 р.) : – Суми (Україна). 2019. – С. 259. *(Особистий внесок здобувача: спланування та проведення експерименту, підготовка тез, виступ з доповіддю на конференції).*

11. **Skiba, M.**, Pivovarov, A., Sorochina, K., Vorobyova, V. One-pot Synthesis of Silver Nanoparticles and Composite Materials for Drinking Water Disinfection. 2018. abstracts of the IEEE 8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP). P. 1-4. DOI: 10.1109/NAP.2018.8915184 (індексується наукометричною базою даних Scopus) *(Особистий внесок здобувача: спланування та проведення експерименту, підготовка тез, виступ з доповіддю на конференції).*

12. Sorochkina, K., Smotraiev, R., **Skyba, M**. Ag-Doped Zr(IV) and Al(III) Oxyhydroxides Adsorbents for Water Treatment. 2018. abstracts of the IEEE 8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP), Zatoka, Ukraine, P. 1-4. DOI: 10.1109/NAP.2018.8914821 (індексується наукометричною базою даних Scopus) *(Особистий внесок здобувача: спланування та проведення експерименту).*

13. **Skiba, M.I.** Contact non-equilibrium plasma for silver nanoparticles synthesis in aqueous polyvinylalcohol solution / M.I. Skiba, A.A. Pivovarov, V.I. Vorobyova // Хімія та сучасні технології: тези доп. VIII Міжнар. наук.-техн. конфер. студ., аспір. та молод. вчених (Дніпро, 26–28 квітня 2017 р.). – Дніпро, 2017. – Т. І. – С. 14. *(Особистий внесок здобувача: спланування та проведення експерименту, підготовка тез, виступ з доповіддю на конференції)*.

*Примітка – Воробйова – дівоче прізвище здобувача.

ЗМІСТ

Стор

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ…….. 38

ВСТУП…….. 40

РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ОДЕРЖАННЯ, ДОСЛІДЖЕННЯ, ВИКОРИСТАННЯ НАНОСИСТЕМ ТА НАНОМАТЕРІАЛІВ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ (ЗОЛОТА ТА/АБО СРІБЛА)…… 53

1.1 Сучасний стан та перспективи виробництва наносистем та наноматеріалів благородних металів (золота та/або срібла)…….. 53

1.2 Аналіз практичного застосування наносистем та наноматеріалів благородних металів (золота та/або срібла) в різних галузях виробництв і сферах діяльності людини…… 61

1.3 Огляд традиційних та новітніх методів одержання наносистем благородних металів…….. 71

1.4 Плазмо-рідинні методи синтезу як сучасні методи одержання наносистем та наноматеріалів благородних металів…… 87

1.5 Аналіз сучасних уявлень фізико-хімічних процесів в рідкому середовищі в умовах дії плазмових розряді, що є ключовими при синтезі наносистем благородних металів ……. 98

1.6 Вибір напряму досліджень та постановка задач……... 105

РОЗДІЛ 2 ВИХІДНІ СПОЛУКИ, МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ……. 109

2.1. Вихідні сполуки та матеріали…… 110

2.2 Опис експериментальних установок і методик проведення досліджень…… 111

2.2.1 Опис експериментальних установок плазмохімічного синтезу наносистем та наноматеріалів…….. 111

2.2.2 Методики синтезу наносистем та наноматеріалів благородних металів ……... 115

2.3 Методи аналізу та дослідження синтезованих наносистем та наноматеріалів..... 118

2.3.1 Дослідження формування наносистем……... 118

2.3.2 Характеризація одержаних наносистем…… 121

2.3.3 Методики квантово-хімічних розрахунків…… 124

2.4 Визначення каталітичної активності наносистем…… 125

2.5 Визначення фотокаталітичної активності наносистем…… 126

2.6. Визначення антиоксидантної активності наносистем…… 127

2.7 Визначення загального вмісту фенольних сполук та флаваноїдів в екстрактах продуктів перероблення рослинної сировини…… 128

2.8 Мікробіологічні дослідження наносистем та наноматеріалів……. 129

2.9 Дослідження застосування наносистем у фотометричному методі колориметричного визначення полютантів агро- та харчової продукції……... 131

2.10 Статистична обробка даних…….. 133

РОЗДІЛ 3 ПЛАЗМОХІМІЧНЕ ОДЕРЖАННЯ НАНОСИСТЕМ СРІБЛА ТА ХАРАКТЕРИСТИКА ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ… 134

3.1 Термодинамічний аналіз формування наночастинок срібла……. 135

3.2 Одержання нанодисперсій срібла без застосування стабілізаторів та характеристика їх фізико-хімічних властивостей..... 147

3.3 Одержання стабілізованих нанодисперсій срібла та характеристика їх фізико-хімічних властивостей…….. 166

3.3.1 Одержання нанодисперсій срібла при застосуванні іоногенних стабілізаторів та їх характеризація …… 168

3.3.1.1 Одержання нанодисперсій срібла із застосуванням як стабілізатор цитрату натрію..... 168

3.3.1.2 Одержання нанодисперсій срібла із застосуванням як стабілізатор альгіната натрію……. 190

3.3.1.3 Одержання нанодисперсій срібла із застосуванням як стабілізатор натрію карбоксиметилцелюлози…….. 206

3.3.2 Одержання нанодисперсій срібла при застосуванні неіоногенних стабілізаторів та їх характеризація …….. 214

3.3.2.1 Одержання нанодисперсій срібла із застосуванням як стабілізатор полівінілового спирту…… 214

3.3.2.2 Одержання нанодисперсій срібла із застосуванням як стабілізатор полівінілпіролідону…….. 223

3.3.2.3 Одержання нанодисперсій срібла із застосуванням як стабілізатор неіоногенних поверхнево-активних речовин (трет-октилфеніловий ефір поліетиленгліколю (Тритон Х-100) та полісорбатів (Твин-20, Твин-80)…… 231

3.3.3 Одержання нанодисперсій срібла із застосуванням як стабілізатор органічних сполук екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини та характеристика їх фізико-хімічних властивостей…… 236

3.4 Плазмохімічне одержання та характеризація нанокомпозиту (модифікований титан (IV) оксид наночастинками срібла)…… 249

3.5 Висновки за розділом……. 259

РОЗДІЛ 4 ПЛАЗМОХІМІЧНЕ ОДЕРЖАННЯ НАНОСИСТЕМ ЗОЛОТА ТА ХАРАКТЕРИСТИКА ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ..... 262

4.1 Термодинамічний аналіз формування наночастинок золота…… 262

4.2 Одержання нанодисперсій золота без застосування стабілізаторів та характеристика їх фізико-хімічних властивостей …….. 265

4.3 Одержання стабілізованих нанодисперсій золота та характеристика їх фізико-хімічних властивостей…… 271

4.3.1 Одержання нанодисперсій золота при застосуванні іоногенних стабілізаторів та їх характеризація…… 271

4.3.1.1 Одержання нанодисперсій золота із застосуванням як стабілізатор альгіната натрію та натрію карбоксиметилцелюлози…… 271

4.3.1.2 Одержання нанодисперсій золота із застосуванням як стабілізатор цитрату натрію……... 283

4.3.2 Одержання нанодисперсій золота при застосуванні неіоногенних стабілізаторів та їх характеризація …….. 287

4.3.3 Одержання нанодисперсій золота із застосуванням як стабілізатор органічних сполук екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини та характеристика їх фізико-хімічних властивостей…… 289

4.4 Плазмохімічне одержання та характеризація нанокомпозиту (модифікований титан (IV) оксид наночастинками золота)……..... 292

4.5 Висновки за розділом…… 295

РОЗДІЛ 5 ПЛАЗМОХІМІЧНЕ ОДЕРЖАННЯ БІМЕТАЛІЧНИХ НАНОСИСТЕМ СРІБЛА І ЗОЛОТА ТА ХАРАКТЕРИСТИКА ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ…….. 298

5.1 Одержання стабілізованих біметалічних наносистем срібла і золота типу «сплав» та характеристика їх фізико-хімічних властивостей 300

5.2 Одержання стабілізованих біметалічних наносистем срібла і золота типу «ядро-оболонка» та характеристика їх фізико-хімічних властивостей…… 308

5.3 Висновки за розділом…… 316

РОЗДІЛ 6 ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛАЗМОХІМІЧНО ОДЕРЖАНИХ МОНО- ТА БІМЕТАЛІЧНИХ НАНОСИСТЕМ СРІБЛА І ЗОЛОТА…… 318

6.1 Антибактеріальні властивості нанодисперсій металів та нанокомпозитів, одержаних з їх використанням…… 319

6.2 Каталітичні властивості нанодисперсій металів……..... 340

6.2.1 Застосування нанодисперсій металів у каталітичному відновленні нітрофенолів борогідридом натрію …… 340

6.2.2 Застосування нанодисперсій металів у каталітичному відновленні барвників борогідридом борогідридом натрію ……. 346

6.3 Антиоксидантні властивості нанодисперсій металів …… 356

6.4 Рефрактометричні характеристики одержаних моно та біметалічних нанодисперсій типу ядро-оболонка……. 366

6.5 Застосування нанодисперсій металів у фотометричному методі колориметричного визначення полютантів агро- та харчової продукції.. 368

6.5.1 Застосування нанодисперсій металів у фотометричному методі колориметричного визначення меламіну……..…… 369

6.5.2 Застосування нанодисперсій металів у фотометричному методі колориметричного визначення пестицидів…..... 373

6.6 Фотокаталітичні властивості плазмохімічно одержаних нанокомпозитів (модифікований титан (IV) оксид наночастинками металів)……. 377

6.6.1 Фотокаталітичне розкладання барвників…… 377

6.6.2 Фотокаталітичне розкладання лікарських та ветеринарних засобів…….. 388

6.7 Висновки за розділом…… 399

РОЗДІЛ 7 ЗАСТОСУВАННЯ ОДЕРЖАНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ НАНОСИСТЕМ …… 403

7.1 Технологічні схеми плазмохімічного одержання наносистем різної конфігурації……. 404

7.2 Техніко-економічна оцінка ефективності плазмохімічного одержання нанодисперсій благородних металів……. 411

7.3 Застосування наносистем у косметичних засобах та засобах лікувальної косметики …… 415

7.4 Застосування наносистем золота та срібла для визначення полютантів агро- та харчової продукції……..……. 424

7.5 Висновки за розділом……. 426

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ……. 429

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ…….. 435

ДОДАТОК А Список публікацій здобувача…… 472

ДОДАТОК Б Техніко-економічна оцінка виробництва наносистем…… 489

ДОДАТОК В Звіт з оцінки «ЕКОГІНТОКС» ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І.Медведя МОЗ України»……..... 498

ДОДАТОК Г Висновок державної санітратно-епідеміологічної експертизи…… 499

ДОДАТОК Д Акти дослідно-промислових випробувань та впроваджень 500

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ, СИМВОЛІВ, ОДИНИЦЬ, СКОРОЧЕНЬ І ТЕРМІНІВ

АСМ – атомно-силова мікроскопія

БМ – благородні метали

ВОЗ – Всесвітня організація здоров’я

ДНТБУ – Державної науково-технічної бібліотеки України

ДФПГ – 1,1-дифеніл-2-пікрилгідразил

ЗВПФС – загальний вміст полі фенольних сполук

ІЛО – імпульсне лазерне осадження

ІСП-МС – мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою

ІЧ – інфрачервоний

КНП – контактна неорівноважна низькотемпературна плазма

ЛПП – локалізований поверхневий плазмон

ЛППР – локалізований поверхневий плазмонний резонанс

МК – металеві кластери

МБК – мінімальна бактерицидна концентрація

МІК – мінімальна інгібуюча концентрація

МО – мікроорганізми

КУО – колонієутворююча одиниця

НЧ – наночастки

НЧЗ – наночастинки золота

НЧС – наночастинки срібла

ПАР – поверхнево активні речовини

ПЕМ – просвічуюча електронна мікроскопія

ППР – поверхневий плазмонний резонанс

ПППР – поверхневий плазмон-поляритонний резонанс

ПХС – плазмохімічний синтез

СЕМ – скануюча електронна мікроскопія

ТФЩ – теорія функціоналу щільності

ТЕП – техніко-економічних показників

УФ – ультрафіолетовий

λ – довжина хвилі пропускання

FWHM – ширина на половині висоти смуги

D – діаметр наночастинок

ωЛП (ЛПР) – резонансна частота локалізованого плазмону

DFT – теорії функціонала щільності

Р6Ж – родамін 6Ж

ШЗЗ – ширина забороненої зони

ISO – (англ. International Organization for Standardization) – Міжнародна організація зі стандартизації

JCPDS – (англ. International Center for Diffraction Data) – Міжнародний центр дифракційних даних

Au НЧ – наночастинки золота

Ag НЧ – наночастинки срібла

SERS – поверхнево-підсилена раманівська спектроскопія

XRD – рентгенівська дифрактометрія

XRR – рентгенівська рефлектометрія

RIS – об’ємний показник заломлення

ВСТУП

Актуальність теми.

Одержання та дослідження наноматеріалів різної структурної організації та функціональних властивостей, разом з удосконаленням і створенням нових методів їх синтезу наразі є актуальним завданням фундаментальних/прикладних наук, належить до пріоритетних напрямів розвитку науки та техніки в Україні.

Серед широкого переліку наноматеріалів функціонального призначення особливе місце займають наносистеми благородних металів (Ag, Au): моносистеми (дисперсії наночастинок (НЧ) Ag, Au), біметалічні конфігурації (дисперсії біметалічних наночастинок (Б-НЧ) і композити на їх основі.

За даними міжнародних маркетингових звітів наносистеми (Ag, Au) належать до матеріалів з високим рівнем комерціалізації і виробництва. Такий попит обумовлено наявністю унікального поєднанням низки властивостей у нанометалів (Ag, Au) і можливістю їх практичного застосування як окремо, так і у складі матеріалів-носіїв у різних галузях науки та технології.

Наразі для наноматеріалів вставлено і доведено взаємозв’язок між: «методом синтезу» – «характеристиками наносистем» – «ступенем прояву властивостей» що, як наслідок, визначає сферу їх практичного застосування. Навіть незначні зміни умов експерименту суттєво впливають на параметри наночастинок, та змінюють властивості всієї наносистеми, що ускладнює, а іноді й унеможливлює отримання наночастинок із контрольованими властивостями.

Особливо складними та невирішеними на даний час є низка проблем, на розв’язання яких спрямовані сучасні наукові дослідження. По-перше, це уніфікація методологічних підходів та технологій для синтезу наносистем різної структурної організації: монометалічних та біметалічних наносистем структури «сплав», «ядро-оболонка» і композитів на їх основі. По-друге,

розробка технологій одержання функціональних наноматеріалів: створення наносистем напередзаданого складу, структури та морфології з високим рівнем функціональних властивостей (антимікробною, фотокаталітичною, антиоксидантною тощо), як ефективних матеріалів для екокаталізу, матеріалів сенсорних систем медицини та харчової промисловості, фотокаталітичних матеріалів для знешкодження токсикантів, у складі споживчих товарів (косметичних засобах та засобах лікувальної косметики).

Результати досліджень науковців свідчать про перспективність та актуальність використання плазмово-рідинних методів синтезу для розв’язання проблем створення інноваційних технологій високоефективних функціональних матеріалів з широким спектром властивостей. Не зважаючи на наявні результати фундаментальних та прикладних досліджень надрідинних плазмових розрядів, умови його формування та застосування відрізняються за широким переліком параметрів, що, як відомо, істотно впливає на характеристики та властивості одержаних наносистем. Відтак, натепер, майже відсутня систематизована та узагальнена інформація щодо уніфікованих плазмохімічних технологій одержання функціональних матеріалів різної структурної організації – монометалічних та біметалічних наносистем (дисперсій наночастинок) структури «сплав», «ядро-оболонка» і композитів на їх основі з напередзаданим рівнем функціональних властивостей, зокрема антимікробною, каталітичною, антиоксидантною тощо.

Це в сукупності зумовило необхідність проведення комплексних досліджень зі створення єдиних методологічних засад, теоретичних передумов і технологічних рішень плазмохімічного одержання наносистем моно- та біметалічних благородних металів (Ag і Au) і композитів на їх основі (модифікованих нанокомпозитів титану (IV) оксиду); визначення технологічних особливостей синтезу в умовах дії плазмово-рідинного розряду, встановлення функціональних властивостей наносистем різного застосування.

Таким чином, розробка фізико-хімічних основ і технології плазмохімічного синтезу наносистем, що дозволяє уніфікувати одержання наносистем благородних металів (Ag, Au) різної структурної організації: монометалічних та біметалічних дисперсій наночастинок структури «сплав», «ядро-оболонка» і нанокомпозитів на їх основі з наперед заданим та прогнозованим рівнем функціональних властивостей, зокрема антимікробною, (фото)каталітичною, антиоксидантною активністю, є актуальною науково-практичною проблемою, що визначила направлення дисертаційної роботи.

Зв`язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин та екології відповідно до планів науково-дослідних робіт (НДР) ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», згідно із завданнями держбюджетних науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України: «Одержання нанорозмірних неорганічних сполук з водних розчинів під дією контактної нерівноважної низькотемпературної плазми» (№ ДР 0114U002487; 2014-2015 рр.); «Одержання новітніх композиційних матеріалів на основі плазмохімічно синтезованих нанорозмірних металовмісних сполук» (№ ДР 0117U001162; 2017-2018 рр.); «Розробка комплексних заходів по очищенню та знезараженню питної води» (№ ДР 0116U006895; 2017-2018 рр.); «Одержання нанодисперсних металічних, металоксидних матеріалів та нанокомпозитів на їх основі природоохоронного призначення» (№ ДР 0119U002242; 2019-2021 рр.); «Розробка новітніх поліфункціональних матеріалів для очищення і знезараження питної та стічних вод» (№ ДР 0119U002000; 2019-2021 рр.); «Створення функціонально керованих металічних, металоксидних та композитних наносистем різного призначення» (№ ДР 0122U001135; 2022-2024 рр.) та кафедральних НДР (№ ДР 0111U001123; 2016-2020 рр, № ДР 0116U001712 2021-2023 рр. «Фізико-хімічні основи нових методів одержаннянеорганічних та гібридних матеріалів, очищення стічних вод і переробки промислових відходів тощо»).

Мета дисертаційної роботи полягає в розробці фізико-хімічних основ і технології уніфікованого плазмохімічного одержання наносистем металів (Ag, Au) різної структурної організації: дисперсій монометалічних наночастинок (Ag, Au), дисперсій біметалічних наночастинок типу «сплав» (Ag-Au) та «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}$-$Ag_{оболонка}$, $Ag_{ядро}$-$Au_{оболонка}$), композитів з їх використанням (нанокомпозитів титан (IV) оксиду складу TiO_2/Me=Ag-$Au_{Нч}$) з прогнозованим рівнем функціональних властивостей (зокрема антимікробною, (фото) каталітичною, антиоксидантною тощо); принципів їх регулювання та прогнозування для функціонального використання в різних галузях.

Для вирішення поставленої мети визначені наступні завдання:

– встановити основні закономірності формування моно- та біметалічних наносистем металів (Ag, Au): дисперсій монометалічних наночастинок, дисперсій біметалічних наночастинок типу «сплав» (Ag-Au) та «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}$-$Ag_{оболонка}$, $Ag_{ядро}$-$Au_{оболонка}$) у водному середовищі надрідинним плазмовим розрядом анодного типу з водних розчинів прекурсорів металів;

– встановити чинники, що впливають на плазмохімічне формування, стабільність та фізико-хімічні характеристики моно- та біметалічних наносистем благородних металів (середній розмір, розподілення за розміром, індекс полідисперсності, форма, дзета-потенціал тощо): дисперсії монометалічних наночастинок, дисперсії біметалічних наночастинок типу «сплав» (Ag-Au) та «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}$-$Ag_{оболонка}$, $Ag_{ядро}$-$Au_{оболонка}$);

– встановити вплив стабілізаторів різних типів – іоногенних/неіоногенних стабілізаторів та екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини на формування, стабілізацію та фізико-хімічні характеристики дисперсій наночастинок (Ag, Au): середній розмір, розподілення за розміром, індекс полідисперсності, форма, дзета-потенціал;

– дослідити функціональні (антибактеріальні, каталітичні, антиоксидантні тощо) властивості моно- та біметалічних наносистем металів:

дисперсій монометалічних наночастинок, дисперсій біметалічних наночастинок типу «сплав» (Ag-Au) та «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}$-$Ag_{оболонка}$, $Ag_{ядро}$-$Au_{оболонка}$);

– встановити взаємозв'язок між функціональними властивостями і складом, структурою та фізико-хімічними характеристиками одержаних наносистем металів: дисперсій монометалічних наночастинок, дисперсій біметалічних наночастинок типу «сплав» (Ag-Au) та «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}$-$Ag_{оболонка}$, $Ag_{ядро}$-$Au_{оболонка}$);

– встановити умови і закономірності плазмохімічного одержання нанокомпозитів титан (IV) оксиду складу TiO_2/Me=Ag-$Au_{Нч}$; встановити функціональні фотокаталітичні, антибактеріальні властивості одержаних композитів; виявити характер впливу складу і фізико-хімічних властивостей композиту на фотокаталітичну активність при деструкції органічних сполук різної природи (барвників та лікарських, ветеринарних засобів);

– на основі експериментальних досліджень розробити принципові технологічні схеми одержання наносистем благородних металів та композитів з використанням плазмохімічного способу синтезу;

– здійснити виробничі, дослідно-промислові випробування та розробити рекомендації по впровадженню одержаних наносистем в різних галузях, залежно від встановлених функціональних властивостей.

Об'єкт дослідження – фізико-хімічні процеси одержання наносистем благородних металів різного складу: монометалічних, біметалічних дисперсій наночастинок срібла і золота та нанокомпозитів титан (IV) оксиду з їх використанням в умовах дії надрідинного плазмового розряду анодного типу в присутності широкого переліку стабілізаторів іоногенного/неіоногенного типу, продуктів перероблення рослинної сировини.

Предмет дослідження – закономірності утворення наносистем: монометалічних дисперсій наночастинок срібла та золота, біметалічних дисперсій Ag, Au типу сплав/ядро-оболонка та нанокомпозитів титан (IV) оксиду складу (TiO_2/Me=Ag-$Au_{Нч}$); склад і структура біметалічних наночастинок; фізико-хімічні характеристики дисперсій наночастинок

(середній розмір, розподілення за розміром, полідисперсність, форма, стабільність); функціональні – антибактеріальні, каталітичні, антиоксидантні тощо властивості наносистем; зв'язок фізико-хімічних характеристик НЧ з їхніми функціональними властивостями.

Методи дослідження – кінетичні дослідження формування наночастинок (утворення, стабілізація) методами: УФ-спектроскопії та електрохімічними методами (іон-селективні потенціометрія, циклічна вольтамперометрія); методи дослідження характеристик отриманих наноматеріалів (дисперсій наночастинок та композитів): метод динамічного розсіювання світла, просвічуюча та скануюча електронні мікроскопії; енергодисперсійна Х-променева спектроскопія, ІЧ-спектроскопія, метод порошкової дифракції Х-променів, метод низькотемпературної адсорбції інертного газу; компонентний склад та ідентифікація основних сполук-стабілізаторів з категорії рослинної сировини (екстрактів) та продуктів фотокаталітичного розкладання органічних сполук різної природи: метод рідинної хромато-мас-спектрометрії та високоефективної рідинної хроматографії з діодно-матричною детекцією; методики дослідження антимікробної активності наносистем: стандартні методи серійних розведень та дифузії в агар на різних тест-штамах мікроорганізмів (*Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa, Staphylococcus aureus, Candida albicans*); аналітичні методи, методи математичного моделювання (ліцензійні програмні продукти HyperChem Professional 8.0, GaussView 6, MNPBEM); математичну обробку результатів експериментальних досліджень здійснювали із застосуванням програмних модулів STATISTICA 10, MS Excel.

Наукова новизна одержаних результатів.

1. Розвинені наукові уявлення про механізми та особливості формування монометалічних наносистем благородних металів Ag та Au під дією надрідинного плазмового розряду анодного типу. Теоретично із застосуванням методу квантової хімії обґрунтовано та експериментально підтверджено наявність в механізмі утворення та росту наночастинок етапів утворення стабільних кластерів Ag_n (n=4), як проміжних форм у процесі

нуклеації за умов гомогенного зародження металевих частинок та короткотривалої стадії монодисперсного стану наносистеми з наночастинками металу розміром $d_{ср}$ = 2÷5 нм, індексом полідисперсності (ІПД) 0,2÷0,25, фазою коливань кількісного виходу наночастинок та подальшим їх ростом.

2. Вперше за допомогою комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу доведено ефективність використання плазмового надрідинного розряду анодного типу для одержання стабільних моно- та біметалічних дисперсій благородних металів з контрольованими фізико-хімічними характеристиками ($d_{ср,}$ ІПД, дзета-потенціал). Для монометалічних наносистем срібла – помірнодисперсні (ІПД=0,2–0,4) частинки сферичної форми з λ = 389–415 нм, середнім розміром НЧ $d_{ср}$= 10-35 нм, дзета-потенціал –22 ÷ – 45 мВ; для НЧ золота – помірнодисперсні (ІПД=0,25–0,35) частинки сферичної форми з λ = 535–860 нм, середнім розміром НЧ $d_{ср}$= 32÷85 нм, дзета-потенціал –32,0÷–41,8 мВ; для біметалічних НЧ типу «сплав» – помірно дисперсні (ІПД=0,38–0,42) з λ = 435–520 нм, середнім розміром НЧ $d_{ср}$= 20–85 нм, дзета-потенціал –41,8 мВ; для біметалічних НЧ типу «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}/Ag_{оболонка}$ або $Ag_{ядро}/Au_{оболонка}$) помірнодисперсні (ІПД=0,38–0,42) частинки сферичної форми з λ = 450–540 нм; середнім розміром НЧ $d_{ср\ (ядро+обол)}$ =20–85 нм, дзета-потенціал –41,8 мВ.

3. Запропоновано науково-обгрунтовані принципи одержання монометалічних наносистем з керованими фізико-хімічними характеристиками в умовах плазмохімічного синтезу, що полягає у підборі технологічних параметрів синтезу та стабілізатора з ряду іоногенних/неіоногенних стабілізаторів та екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини, що забезпечують стабілізацію та контрольований ріст наночастинок; для біметалічних сполук типу «сплав» шляхом додаткового керування співвідношенням «$[Ag^{+}/Au^{3+}]:[СТАБ]$»; для біметалічних сполук типу «$Me_{ядро}/Me_{оболонка}$» шляхом варіювання розміру НЧ ядра.

4. Вперше розроблено теоретично обґрунтований та експериментально підтверджений науковий підхід до використання екстрактів продуктів

перероблення рослинної сировини при надрідиному плазмохімічному синтезі наносистем як джерела сполук-стабілізаторів. Принцип вибору стабілізатора базується на оцінці загального вмісту фенольних сполук (ЗВФС) / загального вмісту флавоноїдів (ЗВФ) в екстрактах рослинної сировини як прогностичного та порівняльного показника розмірних параметрів (розподілення за розмірними НЧ, середній розмір НЧ) та стабільності одержуваних наносистем. Виявлено кореляцію між розмірними характеристиками наночастинок та ЗВФС/ЗВФ: збільшення кількості ЗВФС/ЗВФ обумовлює формування менших за розміром НЧ та більш стабільних дисперсій.

5. Вперше здійснено аналіз впливу параметрів та умов плазмохімічного синтезу на процес формування та фізико-хімічні характеристики наносистем. Визначено, що перелік та значущість параметрів синтезу залежить від складу наносистеми. Показано, що для монометалічних дисперсій НЧ Ag та Au знижується в ряду: «*тип стабілізатора*»> «*співвідношення* $[Me^{+}]:[СТАБ]$»> «*тривалість обробки розрядом плазми*»; для біметалічних дисперсій НЧ типу «сплав» Ag-Au знижується в ряду: «*співвідношення* $[Ag^{+}/Au^{3+}]$»> «*співвідношення* $[Ag^{+}/Au^{3+}]:[СТАБ]$»> «*тип стабілізатора*»> «*тривалість обробки розрядом*»; для наносистем типу «ядро-оболонка» знижується в ряду: «*розмір НЧ ядра*»> «*тип стабілізатора ядра*»> «*співвідношення* $[Au_{ядро}Ag_{оболонка}]$»> «*тип стабілізатора*»> «*тривалість обробки розрядом*».

6. Науково обґрунтовано та експериментально підтверджено залежність функціональних властивостей наносистем від їх фізико-хімічних характеристик та складу. Визначено пріоритетність впливу характеристик одержаних наносистем на повноту прояву їх функціональних властивостей: антимікробні властивості – «*склад наносистеми*»> «*дзета-потенціал*»> «$d_{ср}$*НЧ*»; антиоксидантні властивості – «*загальний вміст поліфенольних сполук (ЗВФС) та флавоноїдів (ЗВФ*) в екстрактах рослинної сировини»; каталітичні властивості – «*склад наносистеми*» > «*розмір НЧ/розмір ядра*»; оптичні властивості – «*склад наносистеми*» > «$d_{ядра/оболонки}$*НЧ*».

7. Запропоновано плазмохімічний спосіб одержання нанокомпозиту титан (IV) оксиду складу TiO_2/Me=Ag-$Au_{НЧ}$, в якому формування наночастинок відбувається безпосередньо в результаті дії надрідинного розряду на систему складу *«(Me^+)+СТАБ)/TiO_2»* і одержані наноструктури представлені імпергованими НЧ на поверхні зразків титан (IV) оксиду.

8. Доведено, що плазмохімічно одержані нанокомпозити титан (IV) оксиду складу TiO_2/Me=Ag-$Au_{НЧ}$ проявляють виражену антимікробну дію та збільшену фотокаталітичну активність в реакціях деструкції барвників та лікарських, ветеринарних засобів.

Практичне значення отриманих результатів.

1. Розроблено та впроваджено способи одержання наносистем благородних металів: монометалічних дисперсій наночастинок Ag, Au та їх біметалічних композицій «срібло/золото» типів «сплав», «ядро-оболонка» і композитів напівпровідникових наноструктур в умовах дії надрідинного плазмового розряду анодного типу із контрольованими фізико-хімічними властивостями.

2. На основі розробленого способу одержання наносистем реалізовано уніфікований короткотривалий одно- та двостадійний процес синтезу наночастинок Ag, Au та їх біметалічних композицій «срібло/золото» типів: «сплав», «ядро-оболонка» і композитів (напівпровідникових наноструктур) з низкою іоногених/неіоногенних стабілізаторів та екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини, що максимально розширив сферу практичного використання наносистем. В якості стабілізаторів наночастинок використано: іоногенні стабілізатори (цитрат натрію, альгінат натрію, натрій карбоксиметилцелюлоза, неіоногенні (полівініловий спирт (ПВП), полівінілпіролідон (ПВП)), неіоногенних поверхнево-активних речовин: полісорбати Tween-80, Tween-20, трет-октилфеніловий ефір поліетиленгліколю Trixton-100); жмихи продуктів перероблення рослинної сировини: виноград (*Vitis)*, апельсин (*Citrus*), персик *(Prunus persica*), слива *(Prunus domestica*), яблуко *(Rosaceae*), банан *(Musaceae*).

3. Запропонований широкий ряд реагентів стабілізаторів наносистем Ag і Au дозволяє одержувати стабільні НЧ з контрольованими/прогнозованими функціональними властивостями (антибактеріальні, каталітичні, антиоксидантні тощо) для подальшого практичного застосування як активних компонентів лікувальної косметики, в технологіях очищення/знезараження водних середовищ різного складу, як агентів діагностики в медичній галузі.

4. Розроблена технологічна схема виробництва наносистем різного складу, яка реалізована в умовах ТОВ «КНП-Технологія» (м. Дніпро).

5. Одержані наносистеми срібла проявляють виражену антибактеріальну та протигрибкову активність на рівні кращих світових аналогів. Визначені токсиколого-гігієнічні показники безпеки та проведені мікробіологічні дослідження з отриманням позитивного висновку Державної санітарно-епідеміологічної служби України. Одержано висновок щодо їх безпечності (показники токсичності, токсиколого-гігієнічні показники безпеки): звіт «ЕКОГІНТОКС» ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І.Медведя МОЗ України».

6. Розроблені та впроваджені склади і технологія виготовлення косметичних засобів з нанометалами з антимікробними/антиоксидантними властивостями Розроблена технічна документація ТУ У 20.4-44528312-001:2022 «Засіб косметичний антисептичний. Технічні умови». Одержано акт державної санітарно-епідеміологічної експертизи №12-2-18-2/7003.

Науково-технічна новизна розробок підтверджена 11 патентами України (8 патентами на винахід та 3 на корисну модель).

Результати дисертаційної роботи апробовано та впроваджено на вітчизняних підприємствах та у навчальному процесі, а саме: 1) Спосіб одержання наносистем благородних металів (Ag, Au) різної структурної організації: монометалічних та біметачіних наносистем структури сплав, «ядро-оболонка» і композитів на їх основі (композитів Me_xO_y=TiO_2/Ag,$Au_{НЧ}$) (ТОВ «КНП-Технологія» (м. Дніпро)); 2) Наносистеми благородних металів (дисперсії Ag із екстрактами продуктів перероблення рослинної сировини

виноград (*Vitis)*, апельсин (*Citrus*) тощо використано у складах косметичних засобів та засобів лікувальної косметики для формування у продукції виражених антимікробних та антиоксидантних властивостей (ТОВ «Лукі-лук» (м. Київ), ТОВ «Лак-Санте» (м. Київ); 3) Контроль показників якості сировини і продукції, контроль кількості пестицидів з «Реєстр пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні» відповідно до вимог щодо максимально дозволених рівнів залишку пестицидів у певних продуктах, встановлені Регламентом ЄС №396/2005 та інших речовин (меламін у молочних продуктах), що підлягають визначенню та контролю в продуктах рослинного і тваринного походження (ТОВ «Агроперемога-2000» (м. Дніпро), ТОВ «Дніпроолія» (м. Дніпро), ТОВ «Бердянський м’ясокомбінат» (м. Бердянськ); 4) Одержані композити (метал-напівпровідникові наноструктури апробовані у системах фотокаталітичного розкладання лікарських та ветеринарних засобів та барвників ТОВ «ФЛЮЇД МЕНЕДЖМЕНТ СІСТЕМС» (м. Київ), ТОВ «Бердянський м’ясокомбінат» (м. Бердянськ); 5) Отримані результати можуть бути використані науковцями та інженерами-технологами, викладачами, аспірантами та студентами вищих навчальних закладів, що спеціалізуються в галузі технології неорганічних речовин, зокрема, технології плазмохімічного синтезу, каталізаторів, наноматеріалів, водоочищення, неорганічного матеріалознавства, нанотехнологій тощо.

Особистий внесок здобувача.

Особистий внесок здобувача полягає у формулюванні наукової проблеми, теми, мети та завдань дисертаційної роботи, виборі об'єктів досліджень, проведенні, обробці, аналізі та інтерпретації результатів експериментальних досліджень, аналізі сучасних наукових і патентно-інформаційних літературних джерел за темою дисертації, проведенні теоретичних досліджень. Положення, що винесені на захист та висновки до роботи сформульовані здобувачем особисто. Здобувач брав участь у підготовці та дослідно-промислових випробувань, розробці технічних умов.

Внесок інших співавторів спільних публікацій полягає в проведенні окремих складових експериментальних досліджень і випробувань та наданні консультаційної допомоги з інтерпретації отриманих результатів.

З наукових праць, опублікованих у співавторстві, в дисертаційній роботі використано тільки ті ідеї та здобутки, що являються особистим внеском здобувача.

Здобувач висловлює подяку співавторам публікацій. Автор висловлює подяку та вдячність за співпрацю д.т.н., проф. Півоварову О.А., за участь в обговоренні результатів досліджень д.т.н., проф. Коваленку І.Л., д.т.н., проф. Сухому К.М.

Апробація матеріалів дисертації.

Основні положення і результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на конференціях в Україні та закордоном: The International research and practice conference «Nanotechnology and nanomaterials» NANO (2015 Lviv, 2017 Chernivtsi, 2019 Lviv, 2020 Kyiv, 2021 Lviv, 2022 Lviv); XVIII міжнародна науково-технічна конференція „Технологія-2015” (м. Северодонецьк, 2015); VII Всесвітній конгрес «Авіація у XXI столітті – Безпека в авіації та космічні технології» (Київ, 2016); Міжнародна науково-практична конференція «Стратегії сталого розвитку: на шляху до сильнішої громади» (м. Сєверодонецьк, 2016); Всеукраїнська науково-практична конференція «Майбутній науковець – 2016» (м. Сєверодонецьк, 2016); VIII Міжнародна науково-технічна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології» (м. Дніпропетровськ, 2017); VI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2017); V International Scientific and Technical Conference «Pure water. Fundamental, applied and industrial aspects» (Kyiv, 2017); The 8th International Conference IEEE Nanomaterials: Application & Properties (NAP-2018) (Odesa, 2018); VI Міжнародна науково-практична конференція «Чиста вода. Фундаментальні, прикладні та промислові аспекти» (м. Київ, 2019); IWA Water and Development Congress & Exhibition 2019 by International

Water Association chemistry (Colombo, 2019); XX Ukrainian conference on inorganic chemistry (Dnipro, 2019); II Міжнародна (XII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Вінниця, 2019); VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження» (м. Львів, 2021); II Всеукраїнська інтернет-конференція «Стратегія сталого розвитку України: сьогодення та перспективи» (м. Рівно, 2022).

Публікації. За результатами дисертаційного дослідження опубліковано 75 наукових праць, у тому числі: 45 статей у наукових фахових виданнях, (з яких 23 – у фахових виданнях України, 32 – в періодичних виданнях, що індексуються наукометричною базою даних Scopus, серед яких, відповідно до класифікації Scimago Journal and Country Rank, 10 статей належать до другого квартиля (Q2), 15 статей до третього квартиля (Q3); 5 монографій у співавторстві у колективних монографіях вітчизняного видавництва; 1 розділ у монографії закордонного видавництва; 8 патентів України на винахід, 3 патенти України на корисну модель; 13 тез і текстів доповідей на міжнародних і вітчизняних конференціях (з яких 2 індексуються наукометричною базою даних Scopus).

Обсяг та структура дисертації.

Дисертаційна робота складається з анотації двома мовами, вступу, семи розділів, висновку, списку використаних джерел та додатків. Повний обсяг дисертації становить 507 сторінок друкованого тексту, зміст основної частини викладений на 394 сторінках друкованого тексту, містить 114 рисунків, 89 таблиць, список використаних джерел (517 найменувань) і 5 додатків (35 сторінок).

РОЗДІЛ 1.
АНАЛІЗ СУЧАСНОГО СТАНУ ОДЕРЖАННЯ, ДОСЛІДЖЕННЯ, ВИКОРИСТАННЯ НАНОСИСТЕМ ТА НАНОМАТЕРІАЛІВ БЛАГОРОДНИХ МЕТАЛІВ (ЗОЛОТА ТА/АБО СРІБЛА)

1.1 Сучасний стан та перспективи виробництва наносистем та наноматеріалів благородних металів (золота та/або срібла)

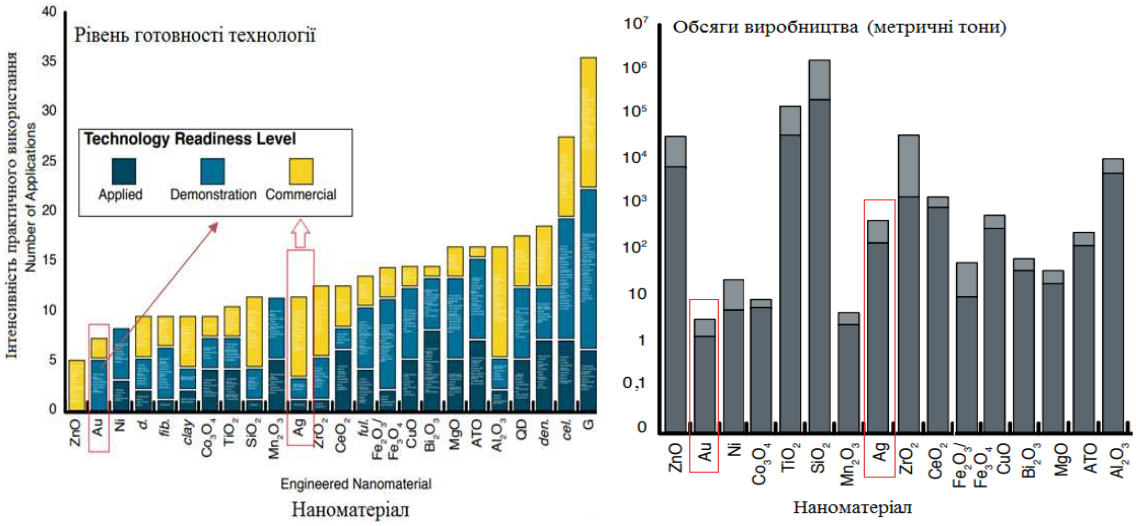
Маркетингові дослідження та щорічні звіти найбільших світових компаній з одержання, дослідження та реалізації наноматеріалів та нанотехнологій – Future Markets Inc «The Global Nanotechnology and Nanomaterials Market Opportunity Report 2020-2027» [1-4], свідчать, про беззаперечне лідерство розвитку саме наноіндустрії та впровадження нанотехнологій в різні сфери життя і діяльності людей. Наразі загальний ринок нанотехнологій умовно сегментований за наступними категоріями: за типами наноматеріалів, за типами технологій, за способами застосування та географією.

Стійкими світовими лідерами з найбільшою часткою ринку наноіндустрії є наноматеріали та нанокомпозити, що, за даними аналітиків, обумовлено зростанням попиту на них з боку сегментів кінцевих користувачів. Відтак, розмір світового ринку наноматеріалів у 2020 році оцінювався в 8,0 млрд дол. США. І за маркетинговими прогнозами очікується, що з 2021 по 2028 рік він буде лише зростати з сукупним середньорічним темпом зростання ~14,1%. Попри таку тенденцію, звіти аналітиків свідчать, про наступні напрямки та питаннями, що наразі є актуальними для наноіндустрії: збільшення впровадження на ринок наявних матеріалів, зниження цін на наноматеріали, покращення властивостей матеріалів, розширення науково-дослідної діяльності, пов’язаної з новими матеріалами, збільшення державних і приватних витрат на дослідження нанотехнологій, зростання підтримки державних установ, швидка розробка нових матеріалів і додатків [1-3],

ефективне функціонування партнерства та стратегічних альянсів вітчизняних та іноземних компаній та організацій, збільшення кількості та співпраці між учасниками галузі, включаючи зростання міжнародної дослідницької та виробничої кооперації в нанотехнологіях. За цими ж даними найбільш досліджуваними та комерційно привабливими є напрямки, що стосуються створення (дизайну), дослідження функціональних характеристик (властивостей) наносистем різної структури та складу та практики їх функціонального використання в різних галузях. В роботах [1-4, 5, 6] здійснено глибокий аналіз та приведено детальний звіт щодо сучасного стану одержання широкого переліку наноматеріалів та визначено рівень їх комерціалізації на основі комплексного аналізу таких показників, як рівень готовності традиційних та новітніх технологій, річний обсяг виробництва, ефективність та прогнозовані річні темпи зростання ринку протягом «циклу життя» технології та наноматеріалу (рис. 1.1).

Загалом, з урахуванням сучасного стану технологій та перспектив практичного застосування, наноматеріали, а саме благородні нанометали (наночастинки (НЧ)): наносрібло (НС) та нанозолото (НЗ), за різними оцінками, наразі належать до матеріалів з високим рівнем комерціалізації та попиту. В той час як наносрібло відносять до категорії «повністю протестований та/або в експлуатації за різними технологіями» в різних галузях виробництв (рис. 1.1 в), а нанозолота до матеріалів, що мають результати випробування на місцях, базовий прототип та/або остаточний прототип і повністю комерціалізовані переважно в медицині та як сенсори (рис. 1.1 в).

В останніх звітах міжнародної програми Project on Emerging Nanotechnologies (PEN, (http://www.nanotechproject.org) та чисельних звітах маркетингових досліджень [7-12] повідомляється про вже понад 1814 споживчих товарів від 622 компаній у понад 32 країнах світу, що займаються одержанням та комерційною реалізацією продуктів з НЧ срібла та золота, як самостійного матеріалу, так і у складі різних інших продуктів для різних галузей виробництв.



а) б)

(– практично використовуються: підтвердження концепції та/або лабораторні випробування;
– демонстрація: випробувані на місцях, базовий прототип та/або остаточний прототип;
– комерційний: повністю протестований та/або в експлуатації/продажу).

Тип НМ	Практично використовуються: підтвердження концепції та/або лабораторні випробування	Демонстрація випробувані на місцях, базовий прототип та/або остаточний прототип	Комерційний: повністю протестований та/або в експлуатації/продажу
Ag НЧ	Розумне скло	Розумне скло	Антимікробний догляд за ранами
		Фільтрація та очищення води	Фільтрація та очищення води
			Антимікробні медичні вироби
			Текстиль
			Антимікробні покриття
			Косметика та засоби особистої гігієни
			Електропровідні фарби та плівки
			Упаковка харчових продуктів
			Фільтрація та очищення води
Au НЧ		Контрастні агенти для МРТ	Контрастні агенти для МРТ
		Електроніка	Біосенсори
		Лікування раку та доставка ліків	
		Датчики забруднення газу/їжі	
		Рекультивація води	

в)

Рисунок 1.1 – Стан одержання та комерціалізації наноматеріалів в межах різних рівнів технологічної готовності (а) та промислові обсяги виробництва (б) (Світовий аналіз) [6]

Наразі спостерігається тенденція сталого росту, світового ринку НЧ золота та срібла, щорічно показник росту збільшується: для наносрібла становить в межах 360 – 450 т/рік, для золота цей показник 50-100 т/рік [1-3]. Також прогнозується, що глобальне споживання НЧ срібла та золота буде лише зростати внаслідок цілого ряду факторів (з особливим акцентом на епідеміологічний стан у Світі та загрозу мутації збудника пандемії Covid-19) і збільшення промислового попиту за даними прогнозів [2–4, 8–13] до 2027 року становитиме понад ~800 т/рік [4, 5].

Сукупний ринок НС та його комбінація з іншими складовими оцінювався у 1,8-2,5 млрд дол. США у 2019 році, і, за прогнозами, досягне 4,1 млрд дол. США вже до 2027 року [5]. Стосовно наночастинок золота, світовий ринок досяг у 2020 році 3,76 млрд дол. США. Очікується, зростання до 6,33 млрд дол. США до 2025 року з сукупним середньорічним темпом зростання ~ 12,5% [4, 13]. За географічним розподіленням, наразі основними лідерами у Світі щодо промислового виробництва НЧ золота та срібла є США, Китай, Японія, Європа. До числа «основних/ведучих» закордонних компаній-виробників наносрібла та нанозолота відносяться: Tanaka precious metals, Merks, Blue Nano, Cambrios, Agfa, Blue Nano, Cytodiagnostics Inc., Carestream Advanced Materials, CIma Nanotech, Dow Chemical, PolyiC, Ferro, Saint-Gobain, Sigma TechnologIes, Suzhou NanoGrid Technology and Sumitomo Metals and Mining, Nano Silver Manufacturing Sdn Bhd, Nova Centrix, Advanced Nano Products Co. Ltd., та ін. [11, 12].

Зазначені компанії виробляють наносрібло та нанозолото як в рідкому, переважно водному середовищі (колоїдні розчини, суспензії водні/безводні, наночастинки), так і у вигляді порошків, із використанням традиційних та удосконалених методів синтезу. Слід одразу сказати, що зараз немає нанотехнологічних стандартів і чіткої термінології наноматеріалів у всьому Світі. Вітчизняні та закордонні науковці використовують різну термінологію: нанодисперсії срібла, колоїди срібла, золі срібла, завіси срібла наноструктури срібла тощо [15-19].

Наразі відповідно до методології класифікації запропонованої в ISO/TR 11360:2010, ISO/TS 80004-2:2015, специфікації матеріалів – Керівництво щодо специфікації нанооб'єктів (ISO 12805), що є найбільш інформативною, використовують термін – наночастинки срібла/золота [14-19]. І якщо питання номенклатури наразі ще не конкретизоване, то перелік критеріїв та характеристик наноматеріалів (особливо наносистем срібла) для виробників чітко встановлено і приведено у відповідних стандартах ISO. Новий ISO/TS 20660:2019: «Нанотехнології — Антибактеріальні наночастинки срібла — Специфікація характеристик і методів вимірювання» містить вказівки щодо визначення характеристик і відповідних методів вимірювання наночастинок срібла в порошковій або колоїдній формі, які призначені для антибактеріального застосування в споживчих товарах. Зокрема, новий ISO має на меті допомогти виробнику надати фізико-хімічні характеристики наночастинок срібла, які використовуються як антибактеріальні агенти, і не охоплює конкретних міркувань, до питань здоров'я та безпеки під час виробництва або використання. До них відносяться середній розмір НЧ, дзета потенціал, концентрація НЧ, зазначення стабілізатора та ін.). Що стосується нанозолота, то наразі спеціальних документів окрім ISO/TS 14101 «Характеристика поверхні наночастинок золота для скринінгу специфічної токсичності наноматеріалу: метод інфрачервоної спектроскопії» не розроблено.

Як правило закордонні виробники надають максимально повну характеристику наноматеріалам відповідно до стандартів ISO [15-20] та навіть додаткову характеристику у вигляді результатів дослідження одержаних НЧС (скануючої мікроскопії, спектральних досліджень тощо) з рекомендаціями сфер практичного застосування продукції.

В Україні одержання благородних наноматеріалів у промислових масштабах, загалом, тільки започатковується. Відомо декілька підприємств, що здійснюють промислове виробництво та реалізацію сертифікованої продукції НЧ металів золота та срібла у вигляді колоїдних розчинів: ТОВ «Наноматеріали та нанотехнології» (м. Київ), ТОВ «Наносвіт» (м. Київ), ТОВ «Аргентіс Аренд

Ді» (м. Харків). Однак вітчизняні виробники надають вкрай обмежену інформацію щодо характеристик одержаної продукції, що не відповідає необхідним, відповідно до стандартів ISO і рекомендують використання продукції як антимікробного, протигрибкового препарату, розчину дезінфекції тощо (іноді відповідно до технічних умов (ТУ) та висновками МОЗ України про їх безпечність). Всі представлені вітчизняні виробники використовують традиційні (хімічні) методи одержання, із заявленим практичним використанням - протимікробна дія, а виробництва їх композитів з іншими характеристиками взагалі відсутні.

На державному рівні в Україні з 2009 року започаткована наукова та технічна програма «нанотехнології та наноматеріали», внаслідок чого інститути НАН України та університети розпочали активні дослідження з нанотехнологій та наноматеріалів [21]. Детальний аналіз діяльності наукових інститутів НАН України та університетів [22-30], демонструє те, що найвищий потенціал розвитку технологій знаходиться у сферах нанохімії, нанофізики та нанобіотехнологій. Серед досліджень, що проводяться українськими науково-дослідними інститутами та іншими установами за державної підтримки, можна відмітити ряд хімічних технологій, що знайшли практичне використання [22-30].

Окрім цього, в Україні, розроблено науково-дослідні технології синтезу широкого переліку металів, зокрема, золота, срібла, купруму, а також оксидів металів (TiO_2, ZrO_2, SnO_2, Fe_3O_4) з додаваннями у їх склад плазмонних металів тощо [22-30]. Авторами цих розробок є ряд провідних науково дослідних закладів НАН та вищих навчальних закладів України. Відтак, наприклад, в Національному університеті "Львівська політехніка" удосконалено метод отримання стабільного біосумісного колоїду срібла за допомогою фотоіндукованого відновлення іонів срібла з водного розчину нітрату срібла при кімнатній температурі при опроміненні лазером з довжиною хвилі 445 нм. Цей метод синтезу дозволяє отримувати наночастинки срібла як у вигляді

колоїдного розчину, так і на поверхні напівпровідникових наноструктур у вигляді оболонки срібла керованої товщини [23].

В інституті біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України під керівництвом д. хім. наук З.Р. Ульберг здійснюється синтез НЧ срібла шляхом хімічного відновлення з розчину нітрату срібла [24]. В інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України розроблено експериментальні підходи для спрямованого синтезу наночастинок срібла та золота, а також їх біметалевих композицій, та одержано біологічно активні наносистеми на їх основі з керованими оптичними властивостями та морфологією хімічним методом з використанням триптофану [25]. Продемонстровано, що перспективним напрямом застосування таких матеріалів є діагностична та клінічна наномедицина.

Це лише деякі прилади розробок і досягнень щодо одержання, дослідження властивостей та використання наночастинок благородних металів і розробки ведуться в різних установах.

Серед досліджень, що проводяться українськими науково-дослідними інститутами за державної підтримки, можна відмітити ряд хімічних технологій, що розроблені для одержання магніто-плазмонних наноструктур, які містять магнітне ядро оксиду заліза (Fe_3O_4) та оболонку благородного металу та показана можливість застосування розроблених систем як засобів керованого доставляння та фототермальної терапії [25]. Авторами цих розробок є Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України та Львівська політехніка. Відтак, розроблено і відпрацьовано системний підхід до одержання стабільних наночастинок золота, срібла та їх біметалічних композицій типу сплав, ядро-оболонка, магніто-плазмонних нанокомпозитів у водному середовищі за присутності біосумісного компонента — незамінної амінокислоти триптофану. Показано можливість спрямованого синтезу наночастинок металів з контрольованими характеристиками з використанням хімічного та фотохімічного методів.

Інститутом загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України представлено результати досліджень синтезу та оптичних властивостей мезоморфних композитів на основі рідкокристалічної матриці з біметалічними наночастинками золота та срібла (Au+Ag). [30].

Науковцями Національного університету “Львівська політехніка” розроблено напрямок електроосадження частинок Pd, Au, та Pd-Au на поверхню склографіту в середовищі диметилсульфоксиду та диметилформаміду, розглянуто отримання вищенаведених частинок гальванічним заміщенням на основі з магнію, а також досліджуються каталітичні властивості в реакції окиснення метанолу для всіх отриманих наноструктурованих електродів [27].

Промислове виробництво біметалічних НЧ на основі нанозолота та срібла наразі поодиноке і, як правило, є розширенням продукції підприємств, що вже займаються виробництвом наноматеріалів і представлено наразі виключно закордонними виробниками. Знову ж найчастіше їх отримують в стані колоїдного розчину та як порошки, проте вже є і приклади їх промислового використання в композитних матеріалах. В Україні ж промислове (комерційне) одержання біметалічних матеріалів на сьогодні відсутнє.

Враховуючи приведені дані аналітичного аналізу ринку наноматеріалів, можна підсумувати, що НЧ БМ (саме наносистеми золота та срібла) та композити на їх основі залишаються затребуваними матеріалами комерціалізації як самостійні матеріали, так є перспективними для впровадження у склад інших продуктів в різних галузях виробництв.

Одними з основних завдань є підвищення керовності їх функціональних властивостей (антимікробних, каталітичних, антиоксидантних, сенсорних тощо), а саме надання поліфункціональності та селективності, за необхідності.

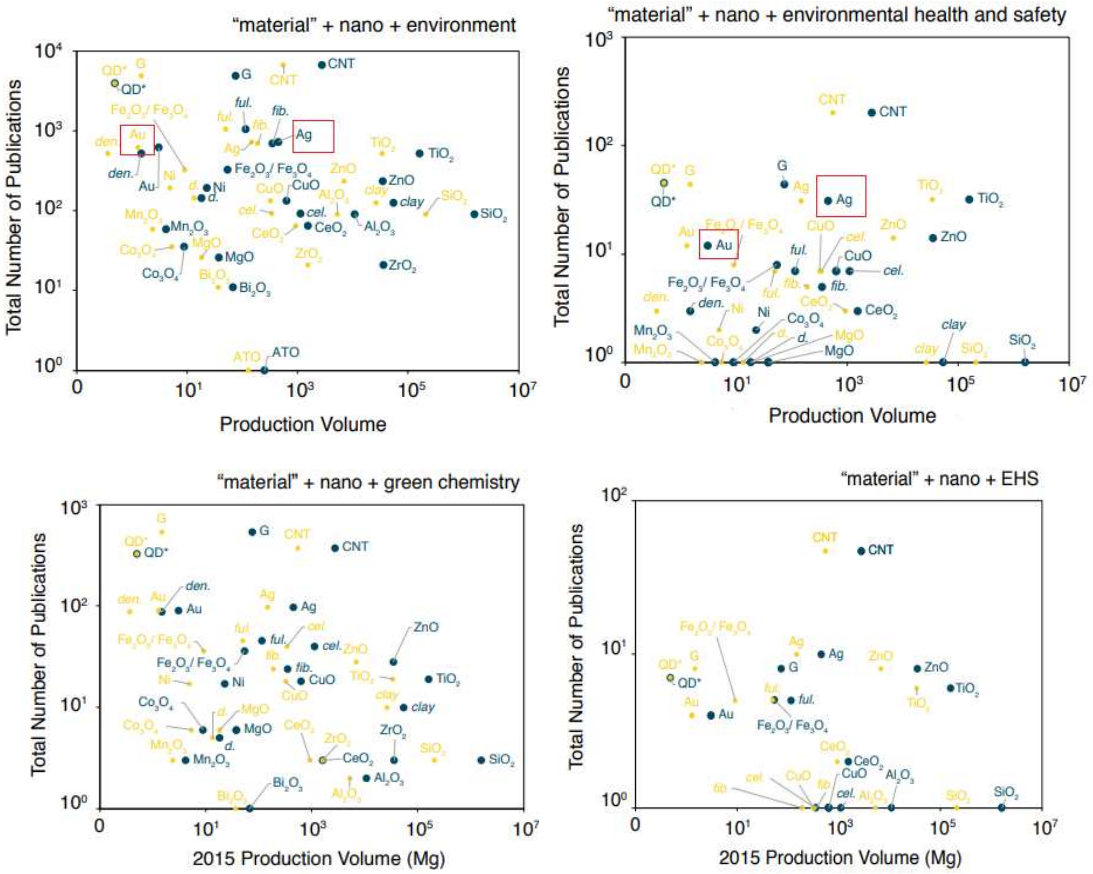
Тому всебічні дослідження пов’язані з удосконаленням методів їх одержання, встановленням принципів керування складом, визначенням характеристик і властивостей (та їх взаємозв'язку) та практика застосування в різних галузях є наразі актуальними та затребуваними як в Україні, так у Світі.

1.2 Аналіз практичного застосування наносистем та наноматеріалів благородних металів (золота та/або срібла) в різних галузях виробництв і сферах діяльності людини

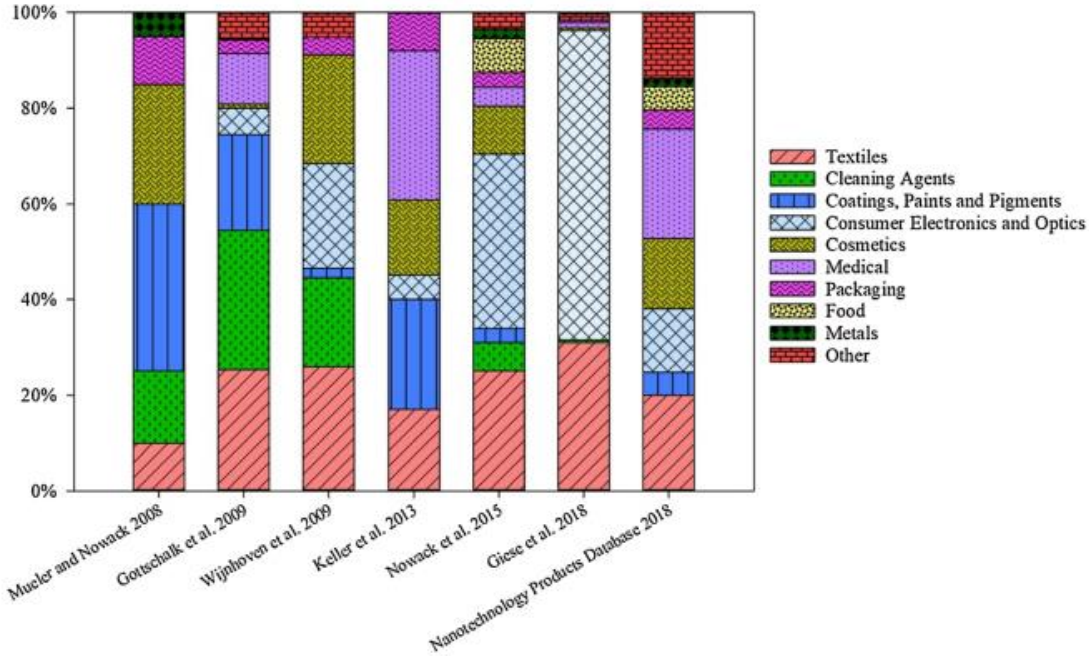
Аналіз публікацій щодо досліджень і галузей практичного використання різних наноматеріалів в базах даних Scopus та Web of Science Core Collection за ключовими словами (матеріал+нано+безпека навколишнього середовища; «матеріал +нано+довкілля) (рис. 1.1) свідчать, про широкий перелік сфер практичного використання плазмонних наноматеріалів: в медицині, технологіях охорони навколишнього середовища, здоров'я та безпеки, в косметичні галузі тощо [4, 5]. Одразу слід зазначити, що єдиного твердження щодо пріоритетної чи домінуючої сфери практичного застосування наночастинок срібла не існує та узагальнені дані щодо цього питання різняться в літератури (рис. 1 б). Протон розглянемо сфери практичного застосування благородних металів більш детально.

Маркетингові дослідження свідчать, що сьогодні сегментами практичного використання наночастинок срібла, як окремо, так і у складі композитних матеріалів є медицина (31%), покриття, фарби та пігменти (23%); текстиль (17%); косметична продукція (16%); упакування (8 %) та побутова електроніка та оптика (5 %) [1-5, 32-36] (рис. 1.1 б). В свою чергу основною практичною сферою застосування нанозолота є медицина та каталіз [31]. За тими ж дослідженнями до 2024-2028 року ринок наночастинок срібла в галузі охорони здоров'я та медицини (за різними напрямками) оцінюватиметься у понад 1 млрд дол.. При цьому, їх практичне використання ґрунтується на бактерицидній, бактеріостатичній та імуномодулювальних діях НЧ [37].

Узагальнені дані сфер практичного використання наночастинок срібла з зазначенням властивостей (антимікробних, антивірусних, антиоксидантних, оптичних тощо), що застосовуються наведено в табл. 1.1.



а)



б)

Рисунок 1.1 – Аналіз публікацій баз даних Scopus та Web of ScIence Core Collection за ключовими словами (а) «material + nano + environmental health and safety»; «material + nano + environment»; “material” + nano + green chemistry» (матеріал + нано + безпека навколишнього середовища; матеріал + нано + довкілля; «матеріал» + нано + зелена хімія) та ринковий попит на комерціалізовані наноматеріали за сферами застосування [4, 5]

Таблиця 1.1 – Сфери практичного використання наночастинок срібла

Вико-ристан-ня	Умови використання	Ефект, що спостарігаається
	Антибактеріальні+Антивірусні	
Медицина	НЧ розміром 10-120 нм (сферичні): у складі гідроксоапатитів дофамін/AgНЧ [38-39], гідрогелі [40-42] різного призначення, ендодонтія (антибактеріальна гутаперча) [43-45], стоматологічна акрилова смола (антимікробна та біосумісна смола, гель) [47, 48], оптична терапія [50, 51], сечові катетери [50, 51], протезно-ортопедичні пристрої (хітозан/НЧ) [53], противірусний агент [53-55]	Знезараженя на 89-100% *(Staphylococcus aureus, BacIllus subtIlIs, ListerIa monocytogenes, ClostridIum diphtherIa, Escherichia colli, Pseudomonas aeruginosa, Vibrio cholera, Salmonella thyphii).* *Human Immunodeficiency vIrus type 1 (HIV-1), Herpes simplex virus type 1 (HSV-1), Tacaribe virus (TCRV).*
Водо-очи-щення	НЧ розміром 10-120 нм (сферичні): у складі мембран [59], фібри [74-76], гідрогелів [47], активованого вугілля [61-64], альгінатні гранули [74-76]	Знезараженя на 67-100% (*Staphylococcus aureus, Bacillus subtilis, Listeria monocytogenes, CiostridIum diphtheria, Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa, Vibrio cholera, Salmonella thyphii*).
	Антиоксидантні+Антибактеріальні	
Косметична	НЧ розміром 10-120 нм (сферичні): у складі кремів, шампунів, гелів та широкої лінійки засобів особистого догляду.	Антиоксидантна, протизапальна, протимікробна, ранозагоювальна та протистаріюча активність. Знезараженя на 67-100% (*Staphylococcus aureus, Bacillus subtilis, Listeria monocytogenes, CiostridIum diphtheria, Escherichia coli, Pseudomonas aeruginosa, Vibrio cholera, Salmonella thyphii*). Інгібуючий вплив 100% при (3 ± 1 °C) на ріст мікробів протягом 7 днів для мезофільних бактерій, та 10 днів - для кишкової палички.
	Фото (каталітичні)+Антибактеріальні	
Фотокат аліз Водоочи щення	НЧ розміром 10-120 нм (сферичні): осаджені на поверхню TiO_2 [83-91], SnO_2[94] (газові сенсори), ZnO (фото сенсори) [79-82] різними способами для формування різної за щільністю «оболонки».	Фотокаталітична мінералізація полютантів: барвники 98-100% [86]; феноли 95-100% [90-91], лікарські препарати та фармацевтичні сполуки; Знезараженя на 67-100% (*Staphylococcus aureus, BacIllus subtiis, Listeria monocytogenes, Ciostridium diphtheria, Escherichia coli, Pseudomonas aerugInosa, Vibrio cholera, Salmonella thyphii*).
	Оптичні+Антибактеріальні властивості	
Фармаці я/ Медици на	Колоїдні розчини НЧ як оптичні сенсори для визначення широкого переліку сполук [96-109] та бактерій у різних субстратах [103-106]. Смарт-агенти визначення для цільової доставки, молекулярної діагностики та індивідуальної терапії, для доставки, візуалізації та терапії [14].	Фотокаталітична мінералізація: барвники 98-100% ; феноли 95-100%; Визначення сполук: ципрофлоксацин 75–10,25 мкг/мл, альбендазол 2,0–9,0 мкг/мл, азатіоприн 0,14–2,88 мкмоль/л, Цефалексин 1–100 мкмоль/л, Парацетамол п-амінофенол. Виявлення іона Mn (II) оптичним та електрохімічним методами становили відповідно 18,40 та 8,42 нМ. Виявлення харчових збудників (кишкова паличка O157: H7) 3 нг/мл.
Харчова промисл овість	Колоїдні розчини для визначення широкого прерліку сполук у продуктах: метаміну в молочних продуктах [106-109], Афлатоксини B1 та афлатоксин M1 [110-112] одержання упаковки (парір, контейнери) для харчової продукції [112, 114]	Межі виявлення 0,01 ppm (79 нМ) та 0,24 ppm (1900 нМ) відповідно. Межі виявлення, запропоновані обома датчиками, набагато нижчі за рівень безпеки, рекомендований регуляторними органами (20 мкМ в США та ЄС, 8 мкМ для дитячих сумішей у Китаї).

Повідомляється про НЧ розміром 10-120 нм у складі: гідроксоапатитів [38-40] для імплантів (дофамін/AgНЧ), гідрогелів [41-43], у секторі ендодонтії (антибактеріальна гутаперча) [44], у секторі стоматології (акрилова смола, антимікробний гель [45] та біосумісна смола) [46-48], оптична терапія [50], сечові катетери [51-53], протезно-ортопедичні пристрої (хітозан/НЧ), використання як противірусний агент [54-58] тощо.

Також однією зі сфер практичного використання є галузь водопідготовки та очищення води з різною метою. У переважній більшості практичного застосування НЧ Ag використовують у складі композитних матеріалів (табл. 1.1).

Численні дослідження підтвердили, що Ag НЧ можуть покращити ефект проти обростання мембран, або за допомогою використання AgНЧ окремо, або в поєднанні з такими речовинами, як оксид графену, графітовий нітрид вуглецю, полідофамін, діоксид кремнію, оксиди металів. Крім того, Ag НЧ можуть покращити каталітичний ефект фотокаталітичних мембран, а також провідність мембран. Загалом фахівці єдині у думці, що наносрібло має значний потенціал для покращення роботи мембрани та зменшення біообростання.

Відтак наразі відомо значну кількість матеріалів очищення питної води, модифікованих (допованих) НЧ Ag для знезараження. В ряді робіт [59-70] повідомляється про введення наночастинок срібла (середній розмір 28 нм) у склад активованого вугілля для знешкодження *E. coll* . Повідомляється, що активоване вугілля з НЧС дозволяє ефективно вилучати фосфати з води (максимальна адсорбційна здатність фосфату становила 13,62 мг/г при початковій концентрації фосфату 30 мг/л). Ряд публікацій [70-75] (табл. 1.3) свідчить про ефективність НЧ Ag у складі композитних матеріалів для галузі водоочищення: альгінатні гранули [70-74], альгінатно-хітозанові гранули, фібри, фільтри фільтри-спонжи [75-78]. Ефективність антимікробної дії становить до 86-100% до гам позитивних та грам негативних бактерій.

В роботах [79] зазначається про ефективне введення наночасток срібла у склад полімерних або неорганічних мембран і повне знешкодження *E. colI* у питній води та попередження формування на їх поверхні плівки біообростання. Проте широкомасштабне використання мембран, що містять AgНЧ, все ще обмежене через відсутність даних впливу на людський організм та навколишнє середовище в пролонгованому часі використання [80]. Повідомляється також про осадження НЧ Ag на цеоліт, пісок, склопластик, аніонні та катіонні смоли, нанофібри для дезінфекції підземних вод [66, 77, 81]. Продуктивність цих субстратів в якості антибактеріальної системи фільтрації води була випробувана при видаленні патогенних бактерій *E. colI, S. typhImurIum, S. dysenterIae і V. cholerae* на підземних водах і становила 67-100%). Результати роботи [75] виявили найвищу ефективність видалення бактерій за допомогою фільтра Ag/катіонної смоли з повним (100%) видаленням бактерій (*E. coli*, *S. typhimurium, S. dysenteriae* and *V. cholerae*), а найнижчу - за допомогою Ag/цеолітового фільтра зі швидкістю видалення від 8% до 67%. Дослідження авторів [82] показали, ефективність НЧС для адсорбції іонів металів з модельних розчинів підземних вод (кобальту (II) від 33,13 до 53,34% та 79,9–92,92% для свинцю (II) за 1-14 днів) на поверхню наноматеріалів.

Як правило, на практиці, вищезазначені матеріали є затребуваними в системах «point-of-use water treatment»-«очищення води в місці використання» в сільській місцевості, особливо в країнах, що розвиваються, де патогенне забруднення питної води становить одну з найбільших загроз для здоров’я людини (Африка на південь від Сахари, Центральна та Південна Азія та Океанія, Латинська Америка (Бразилія, Мексика, Аргентина).

Зважаючи на активне практичне використання НЧС у водоочищенні та перспективи до збільшення тенденції його застосування Американське товариство урядових гігієністів-промисловців випустило норму щодо безпечного щоденного впливу на людину нанометервалів, для металевого срібла - доза безпеки 0,1 мг/м^3, тоді як для колоїдної форми - 0,01 мг/м^3. ВООЗ

визначила, що допустима концентрація срібла у питній воді не повинна перевищувати 0,1 мг/л, тоді як у їжі вона не може бути вище 0,05 мг/кг [83].

Широкого практичного застосування набуває введення НЧ Ag у склад/на поверхню оксидів (напівпровідникових матеріалів) ZnO [84-86], TiO_2 [87-91], SnO_2 [95], і їх використання в різних галузях: екологічного спрямування, медичного, як датчики газових сполук (аміаку), фотокаталізатори розкладення органічних забруднювачів барвників (органічні/синтетичні), фармацевтичних/лікарських препаратів (антибіотики, гормони, протизапальні препарати, антидепресанти тощо) [87-96]. Повідомляється, що найчастіше НЧ осаджують на поверхню матеріалу «In-sute» різними фізико-хімічними методами.

Були отримані пористі наноструктури наноструктурної плівки ZnO/Ag шляхом фізичного осадження парів срібла та шарів ZnO з подальшим термічним відпалом на повітрі [95]. Показано, що при концентраціях газів від 10 ppm до 300 ppm при 300 °C, зразок ZnO/Ag (3 нм) демонструє найвище максимальне значення відгуку завдяки найбільшим ефективним площам поверхні ZnO, тоді як зразок ZnO/Ag (5 нм) здійснює найшвидше виявлення газу аміаку завдяки більшому розміру макропор у наноструктурній плівці.

Легування напівпровідника TiO_2 наночастинками срібла дозволяє комплексно вплинути на ряд факторів та властивостей: поширити його фотокаталітичну активність до видимого світла, запобігти рекомбінації пар електрон/дірка через утворення бар'єра Шотткі на межі розділу з TiO_2, що діє як електрон-центр уловлювання та покращити його бактерицидну дію.

Відтак в значній кількості робіт [87-97] повідомляється про підсилення фотокаталітичної дії одержаних матеріалів. Каталітичні випробування показали, що до 2-5 мас.% Ag/TiO_2 дають найвищу фотодеградацію (94-98%) 50 мг/л хлорфенолу при pH 5 із використанням 0,375 г/л каталізатора протягом 6 год [94, 95]. В більшості робіт Ag НЧ (середній розмір: 23,9 ± 18,3 нм) були однорідно розподілені на поверхні TiO_2, що сприяло значному посиленню відгуку в області видимого світла порівняно з TiO_2 P25 і отримані $Ag_{НЧ}/TiO_2$

продемонстрували високий ступінь фотокаталітичної деградації щодо двох антибіотиків на основі фторхінолону: ципрофлоксацину (92%) та норфлоксацину (94%) через 240 хв. опромінення видимим світлом, демонструючи можливе застосування цих матеріалів при очищенні стічних вод. Також показав антибактеріальну активність щодо кишкової палички (*E. coli*), відкриваючи простір для можливого використання цього матеріалу при очищенні стічних вод у лікарнях.

Відтак у значній кількості робіт повідомляється про сенсибілізаційний ефект допування НЧ фотокаталізаторів, що дозволяє використання не жорсткого УФ при здійсненні фотокаталізу. Таким чином такі композитні матеріали можуть діяти поліфукціонально проявляючи фотокаталітичні та антимікробні властивості. В оглядових роботах повідомляється про їх вищу ефективність загалом на 20-60% в порівняння з не модифікованими матеріалами для розкладання барвників, фармацевтичних сполук (феноли, антибіотики, гормони ін.) [94-99].

Хоча НЧ Ag не є флуоресцентними сполуками, вони широко використовуються для визначення фармацевтичної сполуки в різних біологічних матрицях з використанням спектрофлуориметрії та спектрофотометрію з механізмом агрегації. У цьому методі можуть бути використані інші властивості НЧ, такі як їх посилюючий ефект на флуоресцентні сполуки [100, 101]. В огляді [101] повідомляється про використання розширеного флуорометричного методу з Ag НЧ для кількісного визначення тейкопланіну у зразках плазми. Інші подібні роботи були в оглядах [102-106] для визначення фторхінолонів ципрофлоксацину, енрофлоксацину та ломефлоксацину з коефіцієнтами посилення відповідно 2, 2,6 та 4, для визначення тетрацикліну гідрохлориду та хлортетрацикліну гідрохлориду у фармацевтичних препаратах та для визначення енрофлоксацину, ломефлоксацину та норфлоксацину в різних лікарських препаратах [106]. Повідомляється, що внутрішня флуоресценція тейкопланіну посилюється в 10 разів за допомогою використання Ag НЧ, завдяки взаємодії метал-флуорофор.

В роботах [104-106] повідомляється про визначення наступних ФП: ципрофлоксацин 75–10,25 мкг/мл, альбендазол 2,0–9,0 мкг/мл, азатіоприн 0,14–2,88 мкмоль/л, цефалексин 1–100 мкмоль/л. Області застосування методу також включають високочутливу медичну діагностику, а також вивчення живих клітин і бактерій.

Перспективним є використання НЧ як складових експрес-тестів для аналізу домішок і в харчовій промисловості та продуктів аграрного виробництва чи імпорту. В ряді робіт повідомляється про ефективність їх використання для визначення таких сполук як меламін в молоці [107-110], афлатоксину B1 та афлатоксину M1 [111, 112]. Також в харчовій промисловості використовується у вигляді модифікованих видів пакування (папір [113], контейнери [114]) для пакування продуктів при довготривалому зберіганні.

Таким чином сфери практичного використання наночастнок срібла як окремо, так і у складі композиційних матеріалів, дуже широкий. Тому й обумовлює стійкий інтерес науковців та представників бізнесу до здійснення дослідження в напрямку розробки способів їх синтезу та всебічного використання/комерціалізації.

Що стосується практичного застосування нанозолота то його ступінь комерціалізації та обсяги промислового виробництва нижчі у порівнянні з сріблом. Відповідно до звітів (Gold NanopartIcles Market: Global Industry Trends, Share, SIze, Growth, Opportunity and Forecast 2020-2025, Gold Nanoparticle Market Research Report by End User, by RegIon - Global Forecast to 2025 - Cumulative Impact of COVID-19) саме медична галузь, є ключовою сферою їх практичного застосування та сприяє загальному зростанню ринку нанозолота [115, 116].

В медичній та фармацевтичній промисловості наночастинки золота найчастіше використовуються, для таких цілей: у системах тестування на місці (in-vitro), у газових датчиках (суспензії розчинників для виявлення газу), декоративні покриття, провідні тонкоплівкові підкладки для гнучкої електроніки, каталіз, біосенсори глюкози, хімічні датчики, виявлення ДНК,

електронні чорнила, флуоресцентні зонди, добавки для паливних елементів, Відновлення води (виявлення ртуті та видалення із забрудненої води), зберігання даних, генна терапія [15, 115, 116].

Крім того, наступною після медичної галузі по практичному застосуванню є електронна промисловість, що також суттєво сприяє зростанню ринку. Наночастинки золота широко використовуються для виробництва фарб, що застосуються в запам'ятовувальних пристроях, жорстких дисках, мікросхемах та іншій продукції мікроелектроніки. Вони також використовуються у виробництві тонкоплівкових транзисторів та фотодатчиків [15]. Харчова та косметична галузі, наразі також, широко використовують колориметричні датчики, виготовлені з використанням наночастинок золота як біосенсори. Монометалічні наночастинки золота використовуються для посилення романівської спектроскопії набагато частіше, ніж срібні, через високу стабільності, біосумісність з антигенами та антитілами, а також ДНК або РНК [115, 117]. Однак частинки золота викликають менший ПНР у видимій області спектра, ніж частинки срібла аналогічного розміру. У зв'язку з цим, представляється перспективним використовувати в якості субстратів саме біметалічні наносистеми на основі золота і срібла, що дозволяє отримувати більш інтенсивний сигнал, ніж при використанні монометалевих наночастинок золота [111, 112, 15].

Що ж стосується сфер практичного використання біметалічних наночастинок, то вони не відрізняються від практичного використання наночастинок індивідуальних металів. Основною їх характеристикою є збільшення прояву тих чи інших властивостей, характерних наночастинкам індивідуальних металів золота та срібла [118]. Відтак ряд робіт демонструє, що каталітична активність у біметалічних сполук на кілька порядків вище, ніж у відповідних масивних каталізаторів [118-125]. Крім того, взаємний вплив різних атомів в біметалевих наночастинках веде до нової (і часто кращої) каталітичної активності, ніж в разі монометалевих частинок аналогічного розміру. Виникають так звані синергетичні ефекти [125]. Синергетичні ефекти

встановлені і для антибактеріальних, сенсорних та інших властивостей біметалічних сполук [126-131]. Причому, проводилися успішні лабораторні дослідження по використанню в якості сенсорних субстратів як прямих, так і звернених колоїдних систем золоте ядро-срібна оболонка для визначення різних аналітів *in vitro* [132-135]. Так, в роботах [132-135] частинки Au/Ag розміром 55 та 100 нм служили субстратом для визначення *Staphylococcus aureus enterotoxin B*, а ряд публікацій [132-139] свідчить про їх ефективність для визначення глюкози, ртуті, прометазину, піроксикаму, фуросеміду та диклофенаку. Серед різноманіття наносистем популярність НЧ як протиракових смарт-агентів для цільової доставки, молекулярної діагностики та індивідуальної терапії постійно зростає.

Наносистеми на основі благородних металів залишаються перспективними протипухлинними агентами, здатними посилювати існуючі хірургічні та хіміотерапевтичні методи при лікуванні раку. НЧ можуть застосовуватись окремо або у комбінації з іншими молекулами (полімерами, ПАРами, барвниками та інше) для доставки, візуалізації та терапії [140]. Дослідження in vitro та in vivo свідчать, що НЧ золота та срібла мають сильну протипухлинну дію [15].

Подібно тому, як наносрібло/нанозолото використовується окремо, так і у складі композитних матеріалів біметалічні НЧ цих металів різної структурної організації можуть бути внесені у склад/або на поверхню носіїв і бути використані у різних галузях виробництв. Проте, слід зазначити, що наразі ступінь промислового випуску біметалічних систем складу Ag/Au різної конфігурації значно менший ніж монометалічного наносрібла та золота.

Враховуючи всі вище приведені дані, можна підсумувати, що НЧ БМ (саме наносистеми золота та срібла) та матеріали-композити одержані з їх використанням, внаслідок унікального поєднання функціональних властивостей, наразі вже активно використовуються і все більше знаходять попит в різних галузях (хімічній, фармацевтичній, медичній, харчовій, природоохоронній тощо).

Тому всебічні дослідження пов’язані з їх одержанням, дослідженням властивостей та застосуванням в різних галузях є наразі актуальними та затребуваними.

Наразі достовірно відомо, що властивості наносистем благородних металів золота та срібла напряму залежать від характеристик наночастинок (розмір, форма, заряд поверхні), що в свою чергу визначаються способом їх синтезу та реагентами, що використовуються для стабілізації наносистем. Тому необхідно розглянуто сучасний стан методів синтезу наносистем благородних металів.

1.3 Огляд традиційних та новітніх методів одержання наносистем благородних металів

Основними характеристиками, що визначають більшість властивостей наноматеріалів (саме наночастинок (НЧ) золота і срібла) є їх морфометричні показники (розмір, форма та полідисперсність) та стабільність при зберіганні. Вказані характеристики, у свою чергу, визначаються методами синтезу НЧ. Зазначені параметри залежать від значної кількості факторів синтезу і навіть незначна зміна умов експерименту може суттєво вплинути на полідисперсність частинок і розмірні ефекти, та змінити властивості всієї системи, що ускладнює, а іноді та унеможливлює її контроль.

Наукові дослідження одержання благородних металів (золота і срібла) у нанорозмірному стані мають понад сторічну історію і наразі вже існує значна кількість методів їх синтезу. Розглянемо наявний досвід, що представлений у світовій та вітчизняній літературі.

Технології одержання НЧ наразі умовно розділяють на три групи. До першої – віднесені технології, де НЧ утворюються в результаті об’єднання атомів і молекул («знизу – доверху» («Button-Up»)), до другої – у результаті

диспергування матеріалів («зверху – донизу(«Top-Down»)) і третя група об’єднує способи, що відносяться до 1 і 2 груп. Перша група технологій базується на фізичних і хімічних методах отримання НЧ, друга й третя – на фізичних [141-144]. Методи групи «Top-Down» основані на принципі зменшення розмірів твердих матеріалів (рис 1.2).

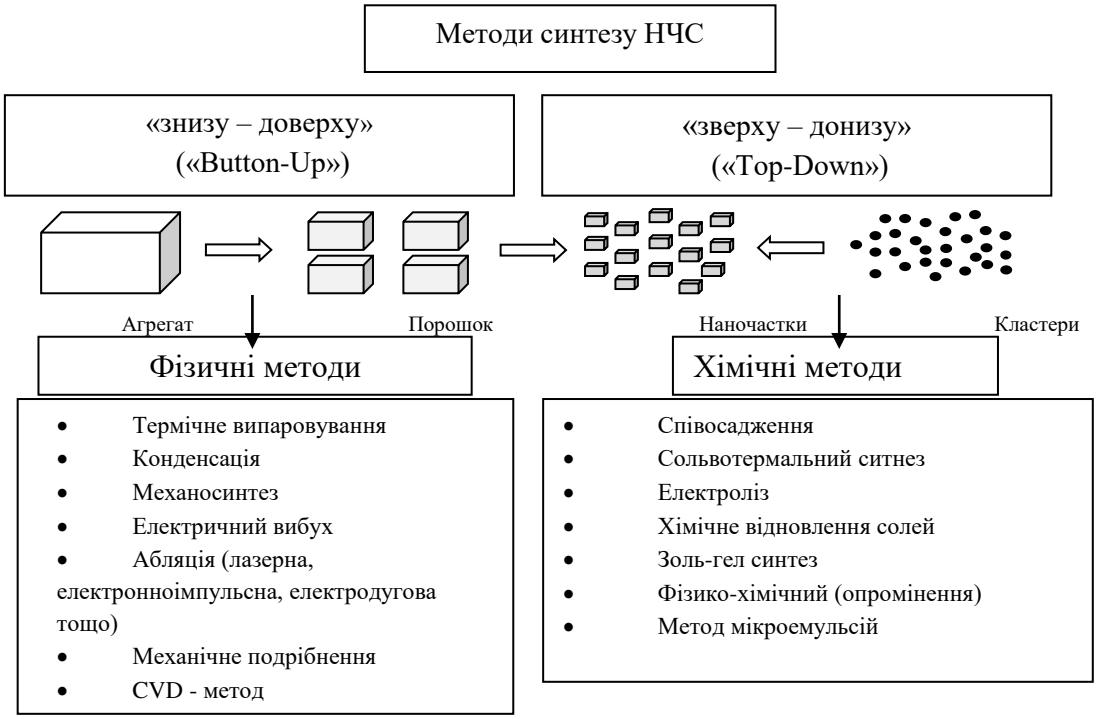


Рисунок 1.2 – Основні методи одержання нанодисперсій металів (срібла)

Існує два загальних підходи щодо отримання НЧ металів фізичним методом – це диспергаційний і конденсаційний. Так, нанодисперсні порошки можуть бути одержані шляхом подрібнення вихідних матеріалів в результаті фізичного (механічного), хімічного та комбінованого впливу. Випаровування-конденсація (метод CVD та лазерна абляція) наразі найбільш досліджувані та використовувані фізичні підходи [146-149].Суть методу абляції (лазерна, електроімпульсна, плазменна, електродугова, електроіскрова, ультразвукова абляції), полягає у винесенні речовини з поверхні твердого тіла під впливом випромінювання й потоку гарячого газу). У ряді робіт [141-145] залежно від тривалості опромінення та умов здійснення процесу авторами отримано сферичні наночастинки срібла діаметром ~2–5 нм. Залежно від намірів

подальшого використання НЧ, абляцію можна здійснювати в інших середовищах, причому не тільки у рідинах, але й у газах. Автори вивчали процес формування НЧ срібла внаслідок абляції у дейонізованій воді, ацетоні та етанолі [146-150]. Лазерна абляція дозволяє отримувати металеві НЧ у рідині, але продуктивність цього процесу невисока, а діапазон розмірів отриманих наночастинок вужчий, ніж при хімічному синтезі.

Процес «конденсації» пари включає два етапи, випаровування та конденсацію, які проводяться за допомогою трубчастої печі при атмосферному тиску. Вихідний матеріал у човні з центром у печі випаровується в газ-носій. Наночастинки різних матеріалів, таких як Ag, Au, PbS, з різним розподіленням за розміром були отримані цим методом. Для синтезу Ag НЧ часто використовується метод випаровування, при якому цільові матеріали випаровуються джерелом тепла, а потім швидко конденсуються, в результаті чого утворюються синтезовані наночастинки. Використання плазмових розрядів між двома срібними стрижнями, які занурені в діелектричні рідини призводить до випаровування срібного електрода через високу температуру, конденсації парів та формування Ag НЧ і формуванню суспензії в діелектричній рідині. Використання такого способу дозволяє отримувати Ag НЧ сферичної форми з розміром 19-30 нм [151].

До фізичних методів також належать утворення наночастинок за допомогою опромінювання електронними пучками та йонна імплантація, коли наночастинки утворюються у діелектричній матриці. За деяких умов імплантація приводить до формування наночастинок відповідних металів у приповерхневому шарі. Наприклад, НЧ срібла отримані імплантацією йонів Ag^+ з енергією 200 кеВ у монокристал SiO_2 при кімнатній температурі при опроміненні $6{,}7\times10^{16}$ Вт/см^2 [152]. Основним недоліком цього методу є те, що наночастинки отримані шляхом йонної імплантації виявляються невіддільними від твердотільної матриці, у якій вони утворені. Фізичними способами одержання металевих НМ володіє лише незначна частина компаній-виробників, у США, Великобританії, Німеччині, а також в Україні.

Принцип методів групи «Button-Up» полягає в формуванні матеріалів певного розміру з малих структурних одиниць (переважно атомів та молекул). Втілити такі перетворення можна за рахунок: хімічних перетворень, самоорганізації та направленої агрегації [153-159]. Відтворюваність та продуктивність свідчать про високу економічність цих методів. Розглянемо їх більш детально. Серед існуючих методів найчастіше використовують хімічні методи синтезу НЧ срібла (табл. 1.2). Як зрозуміло із самої назви, НЧ металів отримують у ході хімічних реакцій. Метод базується на відновленні іонів арґентуму Ag^+ до атомів Ag^0 регентами відновниками у водному/без водному середовищі, послідуючою їх агломерацією в олігомерні кластери та поступовим формуванням НЧ Ag.

Прекурсорами хімічної реакції використовують як правило аргентум нітрат, а також AgI, $AgSO_4$, перхлорат срібла [155, 156]. В якості реагентів-відновників використовують значну кількість органічних та неорганічних речовин, а найпоширенішими є: (водень [149-153], гідразин [154–156], натрій боргідрид [156], інш.) та органічними/природними (цукри, полісахариди, різноманітні екстракти рослинного походження, зо-крема β–циклодекстрин [157], α–NADPH–залежна нітратна редуктаза [158], лимонна та аскорбінова кислоти [159-161], гідрохінон [162], цитрат натрію [163-165], додекантіол [165], етиленгліколь (так званий, «*поліольний процес*») [165-168], парафін [169], глюкоза [170] тощо) відновниками.

Обов'язковою умовою хімічного методу одержання НЧ Ag є присутність стабілізаторів, що забезпечують агрегативну стійкість утворених НЧ та формують позитивний чи негативний заряд НЧ, що впливає на властивості НЧ. Вибору регента-стабілізатора та його впливу на фізико-хімічні, антимікробні властивості НЧ присвячено значну кількість праць [153-174].

Використовують природні та синтетичні сполуки: цетилтриметиламонію броміду [173], поліфосфату натрію [174], фітожелатину, полівінілпіролідону [168-173], полівінілового спирту [163-168], тіолів [175], амфіфільних блок–співполімерів [176] та інш.

Таблиця 1.2 – Синтез наночастинок срібла за допомогою хімічних методів

Методи	Прекурсори	Відновний агент або розчинник	Стабілізатор або поверхнево-активна речовина	Морфологія і розмір частинок	Вплив факторів або особливості	Посилання
Хімічний синтез	$AgNO_3$	Тринатрій цитрат	-	Наносфери 30–60 нм; 10-80 нм	Концентрація іону срібла; температура ≈ температура кипіння 90°C; pH ≈ 5,7–11,1	[160]
		Етилен-гліколь	Полі (вінілпіролідон) (ПВП)	Нанокуби ~50–115 нм	Температурна концентрація $AgNO_3$ та ПВП	[162-165]
		Борогіднат натрію	Додеканова кислота (ДДК) Тринатрій цитрат	Наносфери ~7 нм ~5 нм	Висококонцентроване срібло	[155]
		Етилен-гліколь	ПВП	Наносфери 17 ± 2 нм 50-175 нм	Температура реакції нагрівання та швидкість ін'єкції	[159], [155-165]
		Парафін	Олейламін	Наносфери 10–14 нм	Температурний дозріваючий час і концентрація ОЛА і срібний іон.	[169]
		Глюкоза	ПВП, КМЦ, гідроксид натрію	20-80, 5-15 нм	–	[170]
		ПВП	Глюкоза, фруктоза, лактоза,	35 нм	–	[159]
Фото-хіміч-ний синтез	$AgNO_3$	ТХ-100, UV	ТХ-100	Нано-сфери 30 нм	Концентрація іонів ТХ-100 та Ag	[161]
		Карбокси-метила змащений хітозаном (CMCTS) УФ	CMCTS	Нано-куби 2–8 нм	pH, концентрація CMCTS	[173]
		Цитрат натрію, джерела світла	Цитрат натрію	Колоїди Ag	Час випромінюван-ня, джерело світла	[159, 162-165]

Звичайно, що це далеко неповний перелік відновників та стабілізаторів, які використовуються в процесі синтезу наночастинок срібла [174].Варіантів методів хімічного синтезу НЧ Ag різної форми та розмірів на даний час існує досить багато і повідомляється в оглядах [163-177]. Як правило, їх використання дозволяє отримувати НЧ різної форми (сфери, куби, призми) з розміром 5–115 нм. Сильні відновники, такі як $NaBH_4$ та ін., здатні формувати маленькі монодисперсні частинки, тоді як, слабкі (цитрат натрію, аскорбінова, лимона кислота тощо) – більші наночастинки та більш полідисперсні за розмірами. Зрозуміло, що розмір та полідисперсність наночастинок металів отриманих за методом хімічного відновлення їх розчинних солей у водному середовищі, крім природи відновника і стабілізатора, значно залежить також і від концентрацій вихідних реагентів.

Загалом варіюванням складових: прекурсор Ag/відновник/стабілізатор, також pH, температура дозволяє контролювати розмірні/морфологічні параметри НЧ Ag. Хімічний метод може поєднуватися із зовнішніми джерелами енергії для отримання Ag НЧ, такими як фотохімічні, електрохімічні, мікрохвильові та сонохімічні методи. Використання зазначених методів базується на формуванні під дією різних видів опромінення широкого переліку окисних сполук, що діють як реагенти відновники.

Основною перевагою хімічних методів одержання НЧ Ag є можливість отримання значних об’ємів НЧ із вузьким розподілом за розміром та одночасно різноманітних за формою, розмірами, кристалографічними параметрами. Загальним недоліком всіх методів одержання НЧ є присутність у готових суспензіях хімічних речовин, які використовуються у процесі синтезу, а також поверхнево-активних речовин для стабілізації суспензій та запобігання агрегації наночастинок. Сторонні речовини чинять істотний вплив на властивості металевих наночастинок і водночас значно обмежують можливості послідуючої додаткової функціоналізації поверхні НЧ.

Окремо можна виділити методи синтезу НЧ Ag в яких поряд з хімічними реакціями використовуються додатковий вплив фізичних чинників. Так, для керування процесом кристалізації та протіканням реакцій застосовують ультразвук [178, 179], мікрохвильове [180-182], йонізуюче [183-185] та УФ [186-188] випромінювання. Цікаво, що опромінення суспензій срібла світлом під час синтезу дає змогу кардинально змінювати форму наночастинок [178-188]. Слід відзначити, що з розвитком експериментальних досліджень удосконалюються фізичні та хімічні способи синтезу наносистем, що дозволяють значно покращувати параметри (розмір, стабільність, моно дисперсність тощо) одержуваних наносистем.

Що ж стосується одержання нанозолота у колоїдному стані (наночастинки), то загалом шляхи його синтезу є подібними, а іноді аналогічними, як і при синтезі наносрібла (табл. 1.3). Загалом, також ключову роль наразі віддають традиційним хімічним методам синтезу [189-187] та їх модифікаціям (метод Туркевича, метод Брюста-Шифріна, синтез посівним методом «Seeding- Growth», із використанням аскорбінової кислоти). При цьому використовують широкий перелік реагентів відновників-стабілізаторів (боргідриди, лимонна, аскорбінова та щавлева кислоти, поліоли, перекис водню, сульфіти, полімери та багато ін.) та варіюванню параметрів процесу (pH, тривалість, співвідношення реагентів) для контролю фізико-хімічних властивостей НЧ. Використання представлених методів дозволяє контролювати розмір та форму НЧ та одержувати НЧ з середнім розміром в широкому діапазоні 5-150 нм [189-193]. Основними недоліками традиційних хімічних методів для нанозолота все також залишаються питання контрольованого синтезу наносистем з заданими розмірними параметрами, стабільністю та монодисперсністю.

Наразі в вітчизняних і закордонних літературних джерелах спостерігається збільшення публікацій із застосуванням терміну «green»/«зелені» методи одержання наносистем.

Таблиця 1.3 – Узагальнення хімічних методів та їх модифікацій синтезу наночастинок золота [190-193]

Метода Туркевича та його варіації			**Метод Брюста-Шифріна**			**Синтез методом «Seeding- Growth»**		
$HAuCl_4$	Цитрат	AuНЧ	$HAuCl_4$	Відновник/СТАБ	AuНЧ	Seed Solution	Growth Solution	AuНЧ
5 мг/95 мл - вода	1%/5 мл	20 нм	30 мМ/ 30 мл	додекантіол - 170 мг; ToABr 30 mM/80 мл	2,5 нм	$HAuCl_4$–50 мМ/0,05 мл СТАБ – 0,1 М/10 мл $NaBH_4$ –10 мМ/0,60 мл	$HAuCl_4$-50мМ/1 мл СТАБ- 0,10 М/1,0 мл; $AgNO_3$- 0,008 М; HNO_3-2.0 М/1.0 мл; Аск-ва к-та - 0,1 М/0,6 мл	86 нм
0,2%/50 мл - вода	1%/0,5 мл	16 нм	0,39 г	$NaBH_4$ - 0,4 мМ/ 25 мл; ToABr – 1,9 г	3,4 нм			
$5,8\times10^3$ моль/25 мл - вода	2,0%/25 мл	10 нм	$5,18\times10^3$М/ 160 мл	1-hexanethiol-0,016 М ToABr – 0,02 М/160 мл $NaBH_4$ – $6,74\times10^2$ М/160 мл	2 нм	$NaBH_4$-0,01М/0,6 мл СТАБ- 0,20 М/5 мл	$HAuCl_4$-1мМ/5 мл СТАБ-0,20 М/5 мл $AgNO_3$-4мМ/0,25 мл	3–33нм
1 мМ/500 мл- вода	38,8 мМ/ 50 мл	13 нм	30 mM/ 80 мл	TOAB- 25 мМ/80 мл $NaBH_4$ – 0,4 М	5-15 нм	$HAuCl_4$-0,01% об/100 мл цитрат натрію: 1%	$HAuCl_4$- 0,01% об/100 мл Цитрат 1% об/220 мл гідрохінон 30 мМ/1 мл $HAuCl_4$- 2,3 мМ/24 мл	15-40 нм 18–60 нм
0,165 мМ/ 149 мл - вода	0,34 мМ/ 1 мл	36,6 нм	300 мг/ 30 мл	dodecanethiol-2400 мл; TOAB- 2 г/80 мл; $NaBH_4$ - 0.4 М/25 мл	5 нм	20 мл-2.5×10^4 М $HAuCl_4$ 2.5×10^4 М Цитрат	200 мл вод-й р-н – 2,5 × 10^4 М $HAuCl_4$ с 6 г СТАБ	5,5-37 нм

Синтез з аскорбіновою кислотою			**«Зелений» синтез**		
$HAuCl_4$	AA	AuНЧ	$HAuCl_4$	«Green» продукт	AuНЧ
1мМ/4,0 мл СТАБ – 0,01 М/из 1,0 to 8,0 $см^3$ мл	0,01 М/4 мл	24-42 нм	1 мМ/60 м	Абельмош	45–75 нм
			1 мМ/190 л	Магнолия кобус	5–300 нм
20 мМ/10 мл СТАБ- 10 мМ/10 мл	25 мМ/ 5 мл	15 нм	0,7 mM	Екстракт віток Gnidia glauca	50-150 нм
$HAuCl_4$ 0,5 мМ/10 мл	7,5 мМ/ 1 мл	18 нм	1 мМ/100 мл	Р слина чебрец ю	6–26 нм
4×10^4 М СТАБ- 0.1 М 2-пропанол- 0,2 М Ag^+ - 6×10^5 М	7,2 10^4 М	40 нм	1 мМ/20 мл	Альтернантера Бетцика золотая	80–120 нм

Як свідчить проведений огляд цей метод дозволяють здійснювати синтез НЧ за розміром, та формою в широкому діапазоні 2-350 нм [189-195] (табл. 1.4).

Відмінності в параметрах і реакційному середовищі мають значний вплив на фізико-хімічні властивості НЧ, які необхідно ідеально контролювати для їх біомедичних застосувань, антимікробними, антифунгіцидними, антиоксидантними, сенсорними, каталітичними та іншими властивостями [205-210].

Наразі вже відомо значні напрацювання щодо синтезу наночастинок золота та срібла із застосуванням природних «зелених» джерел до яких, як правило, відносять екстракти з рослинної сировини різного походження. Їх головна перевага полягає в тому, що вони легкодоступні, безпечні та нетоксичні, з великою кількістю органічних сполук, які можуть сприяти відновленню іонів срібла та їх стабілізації. Однак, зелений синтез при широкому переліку переваг має такі недоліки як широке розподілення за розміром утворених НЧ, схильність до бродіння екстрактів, необхідність пошуку способів інтенсифікації стадії екстрагування рослинної сировини. Ще, одним умовно слабким місцем «зеленого» синтезу є те, що зазначені методи не здатні застосовуватися для виготовлення НЧ у промислових масштабах. При зеленому синтезі параметри (такі як концентрація прекурсору солі металу кількість зеленого екстракту, час реакції, температура та pH) повинні бути оптимально оцінені, щоб отримати бажані характеристики НЧ. Добре відомо вже, що збільшення кількості металу Me^{+} і екстракту часто призводить до збільшення розміру НЧ (з 6 нм до 100 нм) та неправильної форми НЧ через агломерацію НЧ.

Подібним чином збільшення часу реакції та температури зазвичай призводить до того самого результату. Слід зазначити, що час реакції сильно залежить від відновної здатності зелених матеріалів.

Таблиця 1.4 – Узагальнення данних щодо сировини для «зеленого» синтезу наноматеріалів, органічних сполук, що береуть участь у стабілізації/синтезі наночастинок та їх характеризація/властивості

Лікарські трави, рослини, листя, коріння		Агро-відходи, відходи інших виробництв		Функціональні групи	Властивості НЧ
1		2		3	4
Сировина	Розмір/форма	Сировина	Розмір/форма	Поліфенольні сполуки, флаваноїди, карбонільні та гідроксильні групи, аміни, білки, альдегіди і карбонові кислоти, гідроксильні та амінні групи, аскорбінова кислота, цукри та поліфенольні сполуки, Фенольні сполуки (хлорогенова кислота, епікатехін, катехін і ціанідин-3-глюкозид)	Антибактервальні: Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeruginosa Escherichia coli Антибактеріальні *Klebsiella granulomatis, Pseudomonas aeruginosa, Escherichia coli* Антифунгіцидні: *Aspergillus niger, A.flavus A. Fumigatus* Каталітична активність: Дегідрування фенолів, розкладення барвників Антиоксидантні властивості
Сосна, хурма, гінкго, магнолія і платана	15–500	*Citrullus colocynthis*	31 нм; сферічні		
Artocarpus heterophyllus Lam	10,78	*Citrullus lanatus*	14 нм; сферичні		
Prunus yedoensis	Сферичний і овальний, 20–70 нм	*Citrus aurantium*	7–17,31±0,84 нм; сферичні		
Zingiber officinale	10–20	*Citrus limon*	<50 нм; сферичні та сфероїдні		
Morinda citrifolia	30–55, сферичні	*Citrus unshiu*	40,18–48,73 нм; кубічні		
Bunium persicum	20–50, сферичні	*Шкірка граната*	5-50 нм		
Justicia Adhatoda	~25 сферичні	*(Cola nitida) Стручкове лушпиння*	12 - 80 нм		
Adenium obesum	10-30, сферичні	*Відходи овочевої шкірки*	20 nm		
Aloe vera	34–102 нм; сферичні	*Шкірка банану*	23,7 сферична, 70-600 нм		
Кава арабіка	20–30, сферична і еліпсоїдна	Відходи молочного виробництва	нанодроти		
Vigna radiata	5–30	Шкірка цитрусових aurantifolia, відходи рослинних волокон, пульпа карбоксиметилсаго відходи бананових стебел, екстракт шкірки папайї	7-27		
Jatropha curcas	10–20		50-150		
Emblica Officinalis	10–20		–		
Lantana camara	14–27		8-40		
Sesuvium portulacastrum L.	5–20		28		
Мента пінерітa	90		25-35		
Tribulus terrestris L.	16–28		23,7		

Підсумовуючи можна сказати, що зелений синтез на ряду з перевагами має багато проблем і недоліків, таких як 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.Аналітики та дослідники єдині в думці, що підвищення виходу нанорозмірних металевих частинок, використання недорогої сировини та використання простих енергоощадних технологій є напрямками досліджень, необхідних у майбутньому в цьому сегменті та можливо, зелений синтез нанорозмірних металів має широку перспективу та великий потенціал для розвитку [195].

В роботі авторів [12] на прикладі виробництва маси 1 кг AgНЧ проведено оцінку глобального впливу на навколишнє середовище (за різними параметрами) шести різних методів синтезу (двох хімічних і чотирьох фізичних), а також тринадцяти різних їх модифікацій у поєднанні з щорічними оцінками виробництва AgНЧ з наданням оптимістичних та скептичних оцінок. Було розглянуто з категорії хімічних методів синтезу (синтез із застосуванням мікрохвильового опромінення, хімічне відновлення із застосуванням цитрату, боро гідрату, полімеру етиленгліколю/ ПВП, розчинний крохмаль), з фізичних методів (піроліз, плазмові розряди 4 типів, реактивне магнетронне розпилення, іскрове відновлення). Авторами були вибрані категорії впливу на навколишнє середовище разом із їхніми одиницями та абревіатурами: руйнування озонового шару (анг. ODP у кг CFC_{11}-екв.), глобальне потепління (анг. GWP у кг CO_2-екв.), смог (анг.SP у кг O_3-екв.), підкислення (анг.AP у кг SO_2-екв.), евтрофікація (анг. EP у кг N-екв.), канцерогенні (анг. HHCP у CTUh), неканцерогенні (анг. HHNCP у CTUh), респіраторні ефекти (анг. RP у кг $PM_{2,5}$-екв.), потенціал екотоксичності (анг. ETP у CTUe) та потенціал використання палива (FFP у МДж надлишкової енергії). На рис. 1.3 приведено дані впливу на навколишнє середовище різних методів синтезу для виробництва 1 кг AgНЧ за вище переліченими показниками.

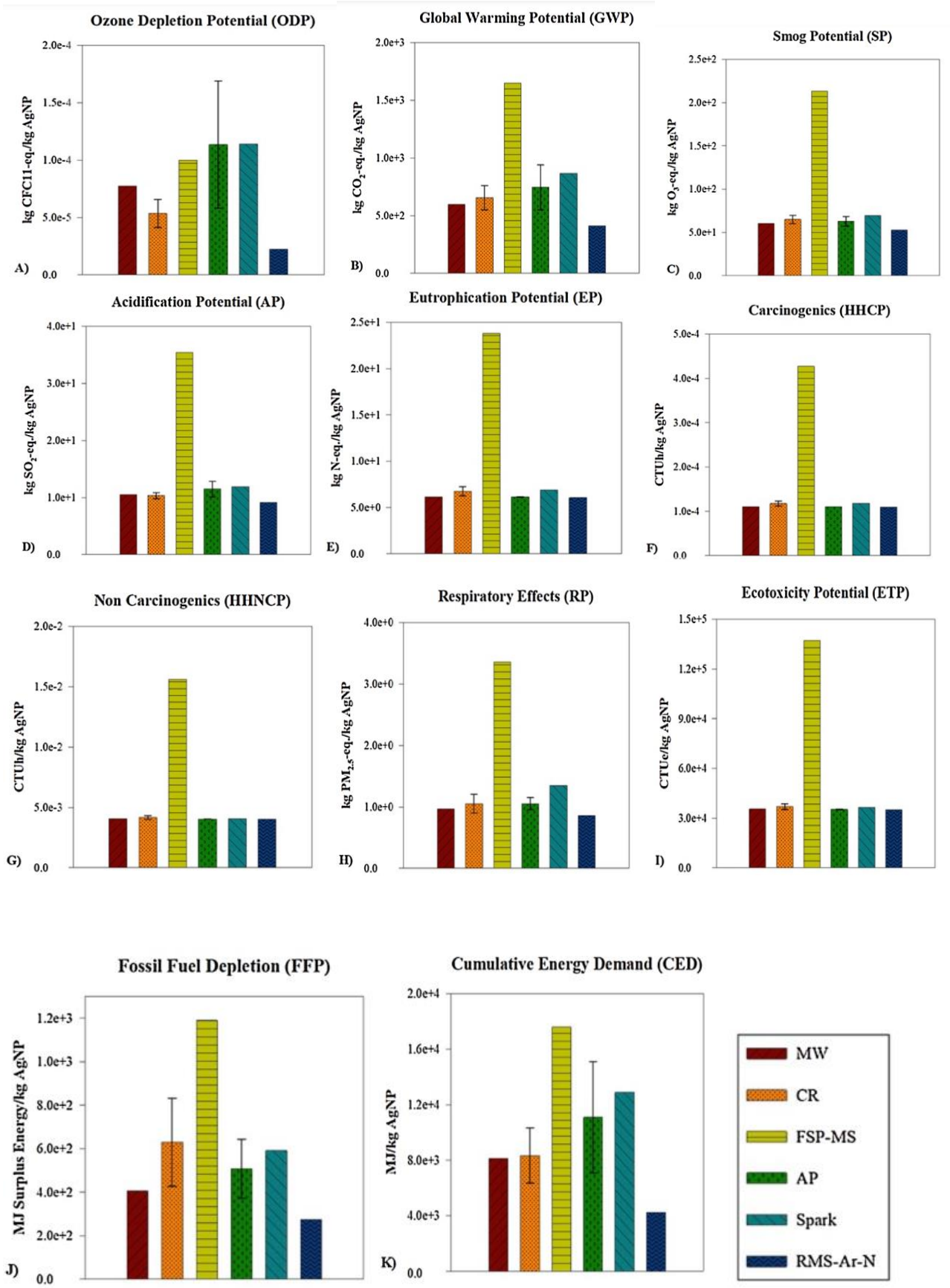


Рисунок 1.3 – Узагальнені данні впливу на навколишнє середовище фізичних та хімічних методів синтезу для 1 кг AgНЧ за різними показниками впливу на навколишнє середовище [12]

Загальні висновки авторів свідчать, що вплив методів синтезу на навколишнє середовище знижується в ряду: магнетронне розпилення < мікрохвильового опромінення < плазмові розряди < хімічне відновлення < іскрове відновлення < піроліз (рис. 1.3). Як свідчать приведені вище дані плазмохімічні методи синтезу, у різних варіаціях, з переліку хімічних та фізичних методів, займає проміжне місце. Також важливим висновком авторі є твердження, що збільшення масштабів може зменшити викиди в навколишнє середовище до 90% у всьому світі та до 83% для промислового сектора, що свідчить про те, що глобальний вплив НЧ на навколишнє середовище може значно відрізнятися залежно від методу синтезу, масштабу та бажаного застосування продукту.

Аналіз літературних даних свідчить, що використання плазмових розрядів різної конфігурації при різних протоколах синтезу (анодна/катодна плазма, тривалість синтезу, температура, pH) дозволяє одержати НЧ в діапазоні 10-200 нм переважно сферичної форми.

До переваг належить: відсутність необхідності використання реагентів відновників, висока ефективність (як правили тривалість синтезі не перевищує 10-20 хв.) в одну/дві стадії, керованість розміром та формою НЧ, універсальність для індивідуальних металів золота/срібла та біметалевих сполук. Також, в порівнянні з відомими методами, він має значну кількість переваг і технологічних можливостей одержання не тільки НЧ, а і композитних матеріалів з НЧ, як у складі матеріалу, так і на їх поверхні (in sute).

При одержанні ж біметалічних сполук на основі/та із використанням срібла або срібла протоколи (методів) залежать від затребуваної/очікуваної конфігурації кінцевої біметалічної сполуки (структури та складу). Наразі виділяють такі структурні конфігурації біметалічних НЧ: сплави, інтерметаліди підкластери, ядро-оболонка, багатооболонна серцевина-оболонка та багатоядерні матеріали, покриті однією оболонкою. Відтак як метали бі(полі)металічної структури можуть бути використаний широкий перелік металів.

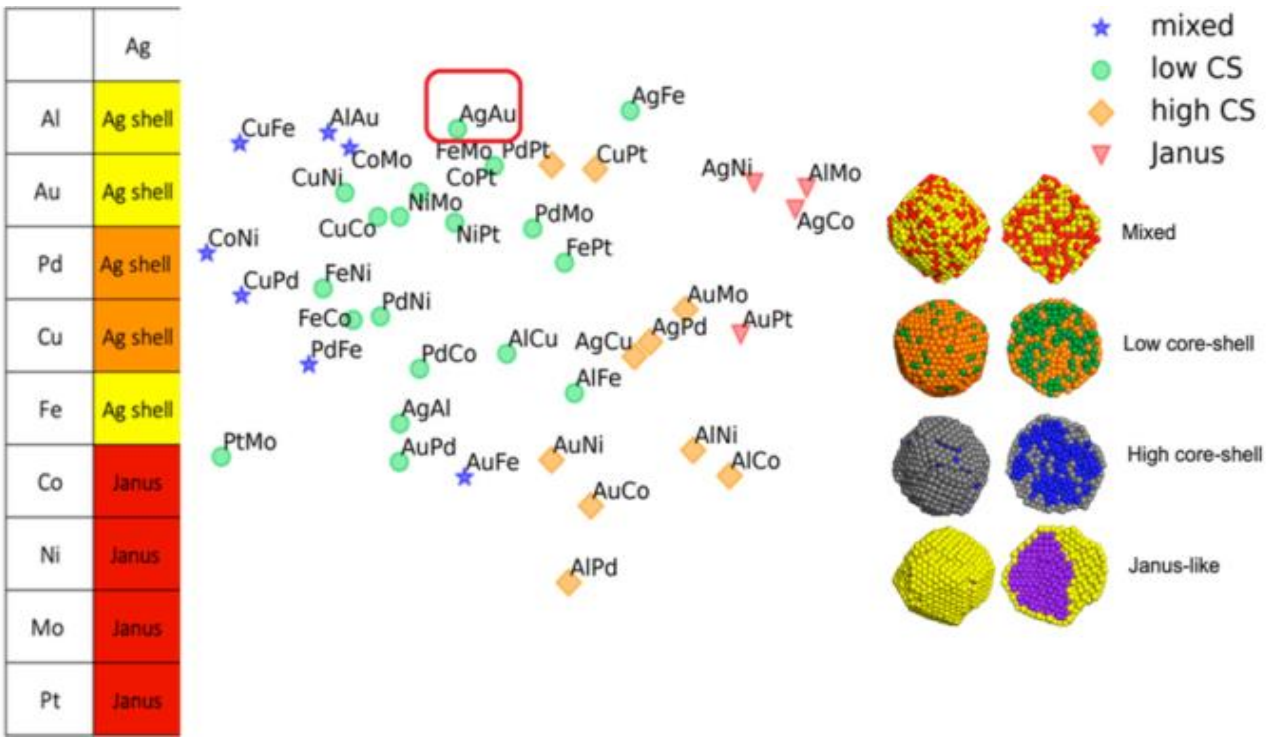
В роботі закордонних вчених [119] проведено моделювання та представлено результати можливих форм біметалічних сполук з урахування широкого ряду факторів (рис. 1.4).

Розрахунки авторів корелюють з результатами, опублікованими в літературі [119-123, 195, 196] і найбільш ймовірно утворювана форма формування НЧС у парі з іншими металами (Al, Au, Pd, Cu, Fe, Co, Ni, Mo, Pt) є «оболонка» «низької/не повної» та «високого/повного» ступеня суцільності, проте значна кількість робіт свідчить про формування лише сплавів та порожнистих НЧ.

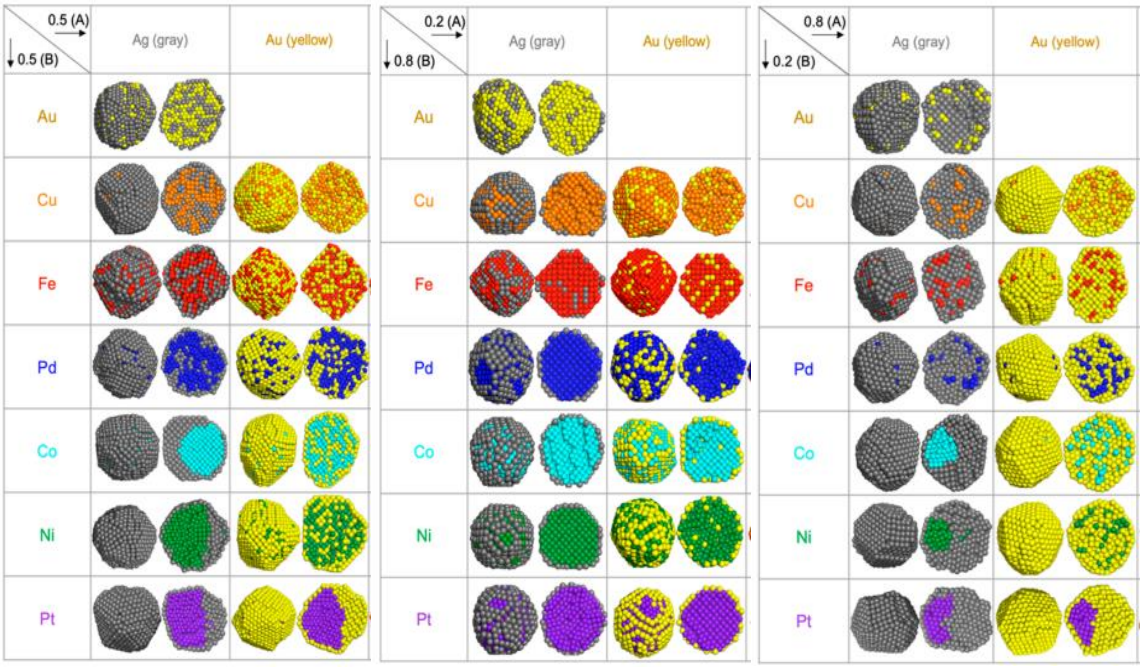
В роботі [119] проведено моделювання та представлено результати можливих форм утворюваних біметалічних структур срібла з іншими металами при різних співвідношеннях прекурсорі (A):(B). Розрахунки авторів корелюють з даними наявними в літературі. Найбільш досліджуваною внаслідок простоти утворення є конфігурації з золотом (рис. 1.4 б).

Біметалічні НЧ у більшості сполучень утворюють ГЦК-структури, тоді як у деяких біметалічних НЧ, які містять Fe, наприклад Fe–Au, спостерігаються октаедричні ОЦК-структури. Важливим висновком авторів є встановлення того факту, що коли «поверхневий/оболонка» матеріал присутній у великій кількості, поверхня переважно зайнята цим матеріалом, а коли недостатньо атомів для формування повного поверхневого шару, поверхня стає нерівною або змішаною. Для різних композицій і розмірів частинок, досліджених авторами, виявили, що поверхнева сегрегація та ступінь тенденції ядро–оболонка залежать від достатності або дефіциту матеріалу, що має перевагу на поверхні.

Загалом методи одержання біметалічних наночастинок різної конфігурації є аналогічними підходам, що були розглянути для одержання нанодисперсій срібла та золота [195-201].



а)



б)

Рисунок 1.4 – Формування можливих біметалічних форм при використанні НЧ срібла [113] (а) та результати моделювання найбільш вірогідних форм біметалічних НЧ з різними металами та при різних співвідношеннях реагентних складових [119] (б)

Отримання біметалевих колоїдів може бути здійснено хімічним методом в одну або дві стадії: одночасним або-, послідовним відновленням солей металів залежно від бажаної конфігурації. У разі спільного відновлення, іони металу з вищим окислювально-відновним потенціалом, зазвичай відновлюються першими, утворюючи ядро наночастинки, на яке другий метал осідає у вигляді оболонки. Такі наночастинки характеризуються наявністю однієї смуги ЛППР у спектрах поглинання, положення якої залежить від розподілу металів у межах частинки. При формуванні наночастинок типу ядро–оболонка спостерігається різка зміна забарвлення колоїдних розчинів. Про утворення оболонки нового металу на поверхні іншого свідчить виникнення нової смуги поглинання ЛППР після зникнення смуги поглинання попередньо сформованого «ядра». Такий процес відбувається в обох системах $Ag_{ядро}/Au_{оболонка}$ та $Au_{ядро}/Ag_{оболонка}$. Змінити порядок осадження металів можливо при введенні в реакційну середу стабілізаторів/лігандів/ПАР, які міцно зв'язуються з металом, які мають вищий потенціал, що стабілізує структуру ядро-оболонка.

Хімічним відновленням отримано значну кількість біметалевих наносистем різного складу структури серед них і Au/Ag сплав [195-204]. Даний метод протягом багатьох років привертає вчених і технологів простотою і надійністю, однак, він не позбавлений недоліків. Головним недолком методу для формування біметалічних сполук є низька швидкість процесів відновлення малих концентраціях вихідних речовин та присутність небажаних продуктів реакції. Так при використанні іонів борогідрату як відновника наночастинки виявляються забруднені боридами перехідних металів. У літературі широко описані синтезовані даним методом колоїди срібла, золота і міді, однак, відомості про склад в композитних системах обмежені [201].

Ряд авторів відзначають, що структура отриманих частинок залежить від природи використовуваної ПАР і структурна конфігурація може мати різний тип: сплав, пола оболонка тощо.

Слід зазначити, що на відміну від структури ядро-оболонка одержання суцільних за складом сплавів металів є складнішим завданням. І порівняно небагато методів дозволяють отримати наночастинки справжніх сплавів через поділ фаз на атомному рівні, що призводить переважно до утворення не суцільних частинок ядро-оболонка [200–204]. Загалом одержання та дослідження бінарних структур є складним і на відміну від індивідуальних металів золота та срібла тільки набуває актуальності.

Підсумовуючи можна сказати, що на сьогодні для наноматеріалів вставлено і доведено взаємозв'язок між: «методом синтезу» – «характеристиками наносистем». Навіть незначні зміни умов експерименту суттєво впливають на параметри наночастинок, та змінюють властивості всієї наносистеми, що ускладнює, а іноді й унеможливлює отримання наночастинок із контрольованими властивостями.

Тому, на сьогодні, попри наявні у сучасній науковій літературі успіхи стосовно одержання і характеристики благородних металів, наразі не існує універсального методу синтезу, що дозволяє керувати кінцевими характеристиками та властивостями наносистем.

1.4 Плазмо-рідинні методи синтезу як сучасні методи одержання наносистем та наноматеріалів благородних металів

На сьогодні в закордонній літературі наразі наявні глибокі фундаментальні та прикладні дослідження щодо щодо застосування різних конфігурацій плазмово-рідинних установок та розрядів для синтезу наноматеріалів та композитів різної структурної організації, що свідчать про перспективність їх застосування для синтезу наноматеріалів з контрольованими/заданими параметрами. Тому доцільно розглянути

особливості та характеристики відомих наразі конфігурацій формування плазмових розрядів і їх використання для синтезу наноматеріалів.

Наразі відомі експериментальні установки для формування розряду плазми над або в водному середовищі, в яких варіюються такі параметри як: оброблюване середовище, матеріал електродів, конфігурація електродів, джерело електроенергії та інше. Враховуючи кількість параметрів, що можуть змінюватись, створення чіткої класифікації плазмових систем наразі навряд чи можливе [211-228]. Проте загалом виділяють три основні типи формування розряду плазми, що дозволяють здійснювати формування та модифікування наноматеріалів.

У першому типі формування плазми (група I), розряд горить над поверхнею розчину (один з електродів знаходиться в газовій фазі); у другому, розряд створюється безпосередньо в розчині (обидва електроди занурені в розчин); третій тип розряду (так званий гібридний), коли розряд збуджується одночасно в газовій і рідкій фазах. Нижче розглянемо найбільш вживані їх види та ефективність їх використання для формування наноматеріалів, зокрема і дисперсій срібла та біметалевих сполук на його основі [211].

На рис. 1.5 показані конфігурації електродів для методу газорозряду між електродом та поверхнею електроліту (група I). У схемах від I-1 до I-3 на рис. 1.5 обидва електроди є твердими металами та рідина контактує з плазмою. Роботи [211, 212-216] свідчать, що в установках конструкції (I-1, I-2) може бути утворений діелектричний бар'єрний розряд. На рис. 1.5 (I-2) діелектричний бар'єрний розряд, сформований всередині кварцової циліндричної камери, яка заповнена газом (Ar, N_2, He) і водою [217].

На рис. 1.5 (I –3) приклад дугового розряду, при якому вологе повітря використовували як джерело постачання газу [218]. Автори [212-214] повідомляють про можливість застосування даних видів розряду для формування ряду наночастинок металів (НЧ) при обробці іонних рідин (ІР) або водних розчинів, що містять іони металів, а саме Ag, Au.

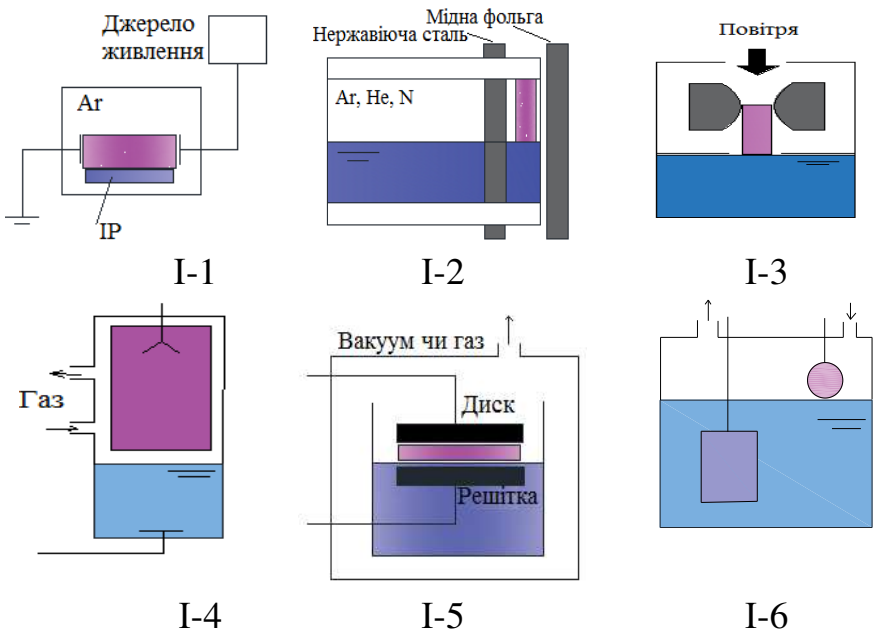
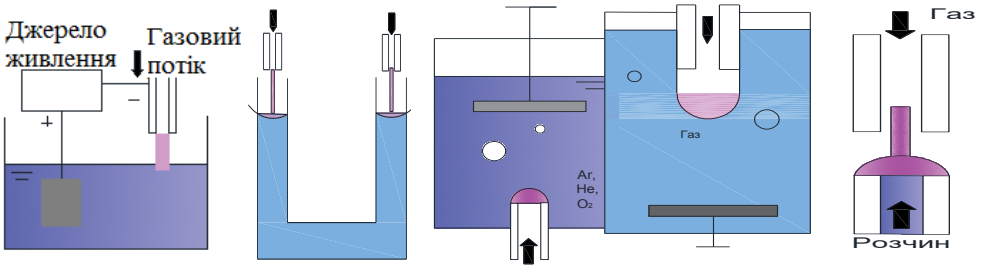


Рисунок 1.5 – Газовий розряд між електродом та поверхнею електроліту (група I) [211]: діелектричний бар’єрний розряд (I-1); діелектричний бар'єрний розряд в кварцовій трубці (I-2); тліючий дуговий розряд (розряд ковзання) (I-3) ; газорідинна міжфазна плазма, плазмова електрохімія в IP тощо (I-4); формування світлового розряду над поверхнею води (I-5) . розрядний електроліз (I-6) [205]

Треба зазначити, що у вищезгаданих методах, тільки рідина знаходиться в контакті з плазмою, тому провідність рідини не впливає на формування плазми. Методи, в яких рідина виступає як провідний електрод описані далі. Відтак, на рис. 1.5 (I-4) показано формування газорідинної міжфазної плазми [218–223], в якій катод занурено в IP, а розряд утворений між анодом і поверхнею IP. При цьому, для генерації розряду плазми газ аргону пропускали через систему в безперервному потоці. Подібні методи, такі як плазмова електрохімія в IP наразі детально описані в ряді робіт [223–229]. Даний метод генерації плазми (I-4) використовують для синтезу вуглецевих нанотрубок, покритих НЧ Ag, Au та Pd [230, 231].У конструкціях, показаних на (I–4) та (I–5), відстань між електродом і поверхнею рідини становила 4–60 мм. У випадку конструкції (I-4), електрод був тісно з'єднаний з поверхнею рідини, щоб краще зосередити електричне поле на конкретній ділянці. Коли анод розміщений над поверхнею електроліту і між анодом і катодом, що занурений в електроліт, подається висока напруга постійного струму, тліючий розряд формується між

анодом і поверхнею електроліту. Електрод у таких умовах прийнято називати авторами [232] «glow discharge electrode (GDE)” – тліючим розрядом», які досліджували світлове випромінювання, спричинене таким електродом. Напруга, що накладається може бути постійною (кілька кВ) і імпульсною, а струми розряду становить десятки міліампер, полярність електродів може змінюватися. Типова експериментальна установка показана на рис. 1.6 (I–6). Важливим є те, що ця методика була застосована та успішно використовується для синтезу наноматеріалів (НМ) в розплавленому хлоридному електроліті в присутності Ar при тиску 1 атм. До таких НМ належать і Ag [233].

В роботах [234, 235] автори використовують іншу варіацію даного виду розряду. Відтак металеву капілярну трубку, що діє як катод, розташовано над поверхнею рідини, а газ Ar/He вводили через цю трубку для утворення плазми під назвою "мікроплазма" (рис. 1.6 I–7).



I-7 I-8 I-9 I-10 I-11

Рисунок 1.6 – Розряд між електродом та поверхнею електроліту (група 1) [211]: мікроплазма (I -7); подвійний плазмовий електроліз (I -8); плазма в рідинах (I -9) ; розряд мікроплазми (I -10); розряд, що утворюється при контакті з динамічним катодом (I -11)

Ця плазма або мікроплазма є спеціальним класом електричного розряду, утвореного геометрією, де принаймні один розмір зводиться до масштабів довжини субміліметра. Зазвичай, мікроплазму використовують для випаровування твердих електродів та утворення металевих або металооксидних наноструктур різних композицій і морфології. Мікроплазма також була поєднана з рідкими середовищами для безпосереднього відновлення водних солей металів і формування колоїдних дисперсій НЧ металів.

Цим методом одержано Ag, Au НЧ [236-238]. У мікроплазмі з постійним струмом металева пластинка, вставлена в рідину, діє не тільки як протилежний електрод, але також як вихідний матеріал з іонів металів [238-242].У аналогічному плані також повідомляється про подвійний плазмовий електроліз (рис. 1.6 (I–8)). У випадку рис. 1.7 (I–9) та (I–10), форсунка безпосередньо розміщена навпроти рідини [243-245]. Таким способом отримано широкий перелік наноматеріалів [246]. Друга група методів генерації плазми передбачає формування прямого розряду між двома електродами та в літературі зустрічається з різними назвами, як "плазма розчину", "розрядна плазма в рідині", "електричний розряд", "дуговий розряд", "капілярний розряд" і "стример розряду". На відміну від газового розряду (група II), два електроди аналогічного розміру та форми занурюються в рідину на короткій відстані. Схеми цих розрядів наведено на рис. 1.7.

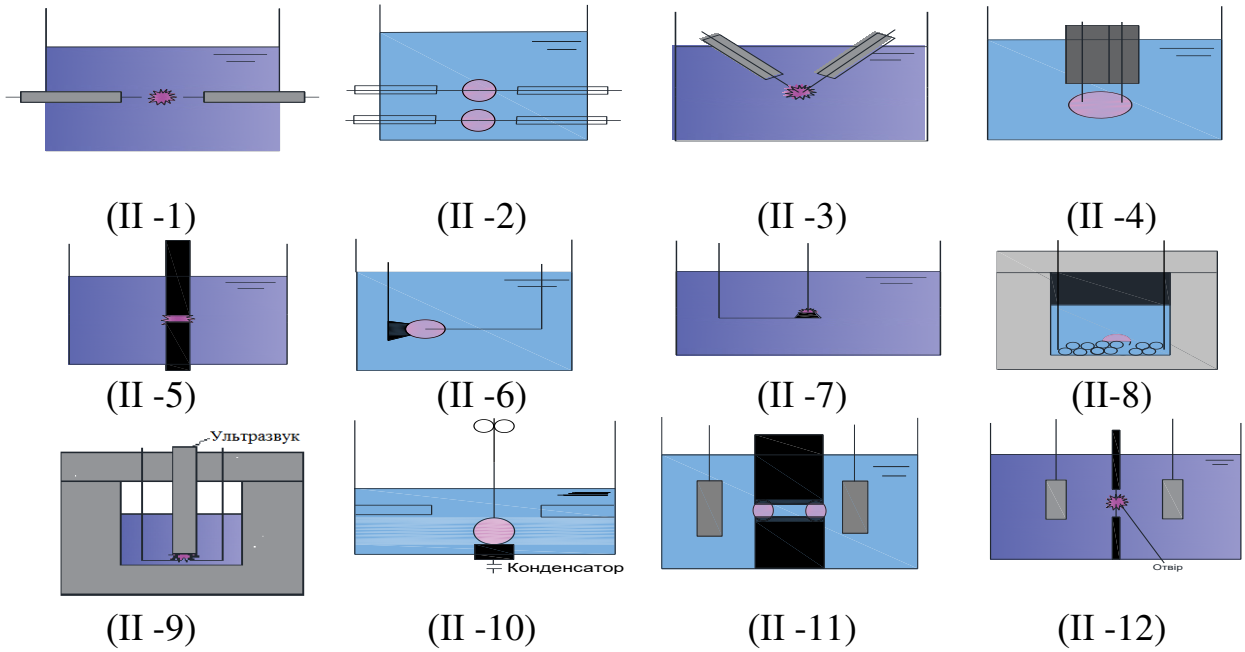


Рисунок 1.7 – Типова конфігурація електродів формування прямого розряду між двома електродами (група II) [211] : (II-1) плазма розчину, (II-2) плазма розчину з парними електродами, (II-3) імпульсний розряд плазми в рідині, дуговий процес та розчин плазми, (II-4) плазма розчину, (II-5) дуговий розряд, система синтезу нанотрубок з зануреною дугою, електричний розряд, (II-6) дуговий розряд, (II-7) дуговий розряд, (II-8) іскровий розряд в рідких середовищах; (II-9) електричний плазмовий розряд у полі ультразвукової кавітації, (II-10) дротовий вибуховий процес у воді, (II-11) діафрагмовий розряд постійного струму, (II-12) капілярний розряд змінного струму

Типова установка для генерації плазми у розчині показана на рис. 1.7 (II-1) [247-255]. Прикладена напруга становила від 1,6 до 2,4 кВ з імпульсами близько 15 кГц і шириною імпульсів на 2 мкс. У типових умовах синтезу Au НЧ використовують (як правило, $HAuCl_4$) [243, 247-249] як вихідний матеріал; вважається, що атоми водню є важливими як відновлювачі для процесу формування НЧ.

Ця технологія була застосована для синтезу сплавів та композитних НМ. Матеріали складу PtAu та PtAu/C були синтезовані з використанням електродів Pt та Au розташованих всередині розчину з одночасно диспергованим вуглецем. В роботах [252-253] мезопористий кремнезем модифікований Ag НЧ, також одержували цим способом формування плазми для використання в каталізі. На рис. 1.7 (II-2) показана установка для виробництва НЧ, що підтримуються на вуглецевих нано-кулях, в яких розряд відбувався в бензолі [255]. Конфігурація, наведена на рис. 1.7 (II-3) також використовується для виробництва НЧ [256]. У цій системі один з електродів є вібраційний, щоб процеси розряду плазми залишались стабільними. Без вібрації електрода процес горіння розряду продовжується до тих пір, поки електрод не стане "ерозійно зруйнованим" достатньо, щоб зробити проміжок (відстань) між електродами більшим, ніж необхідна відстань для пробою [257].

На рис. 1.7 (II-5) показано установку постійного або імпульсного дугового розряду у воді [258-260]. У процесі розрядження дуги при високих струмах (15 ~ 25А) та низьких значеннях напруги матеріал електродів випаровували, щоб утворювати НЧ. Повідомляється про систему синтезу наночастинок з зануреною дугою (для синтезу нанопроводів Ag та Au [259-261]. Також повідомляється про одержані дуговим розрядом Au [262], Ag [263] НЧ з токами в діапазоні від 10 до 40 А. У випадку використання джерела живлення постійного струму для дугового розряду в рідині [261-264] час реакції становив менше ніж 5 хвилин. На відміну від дугового розряду з низькою напругою та високим струмом, у рідині також створювалася високонавантажена і низькоточна плазма.

Автори повідомляють про синтез вуглецю зануреним дуговим розрядом у воді [265–267]. Їх дослідницька група синтезувала різноманітні вуглецеві НМ та композитні матеріали, використовуючи видимі конфігурації в рис. 1.7 (II-6) і (II-7). У цих системах анод менше, ніж катод і відстань між ними підтримується менше ніж на 1 мм. Малий анод в основному використовують під час формування даного розряду плазми [267]. Багатошарові вуглецеві НМ [268], одношарові та багатошарові вуглецеві НМ [269-270], а також вуглецеві нанопорошки (НП) були синтезовані з використанням цього методу дугового розряду.

На рис. 1.7 (II-8) показано спосіб формування іскрового розряду [271, 272]. Для конфігурацій рис. 1.7 (II-9) до (II-10) прямого розряду утворюється між двома твердими електродами. У випадку розрядів діафрагми постійного струму [273] рис. 1.7 (II-11) та капілярного розряду змінного струму рис. 1.7 (II-12) електродом є електроліт. Коли висока напруга подається на електроди, розділені діелектричним бар'єром (діафрагмою) з невеликим отвором у ньому, розряд запалюється саме в цьому отворі [274, 275]. Діафрагмові розряди не досягають поверхні електродів, і, таким чином, ерозія електродів мінімізується, і збільшується тривалість експлуатації електродів у цій конфігурації. Під час розряду пошкоджений матеріал, що оточував отвір стравлюється. Хоча діафрагменний розряд застосовується переважно для очищення води, цей розряд також має потенціал для синтезу НМ.

У порівнянні з групою I, методи генерування плазми групи II використовують іскрові або дугові розряди з високою температурою збудження. В цих методах джерелом НМ можуть виступати як іони у рідині, так і електрод. Для керування розрядом не потрібно розглядати провідність рідини. У цій системі можна застосувати дистильовану воду, органічний розчинник тощо. Ця група методів використовується для синтезу НМ на основі вуглецю, використовуючи графітові прутки або органічний розчинник як сировину. Коли НМ осаджується з рідини, треба уважно розглянути можливу присутність домішок з електродів. Використання діафрагмового розряду або

капілярного розряду є привабливим розв'язання цієї проблеми. Тверді електроди дозволяють синтез НМ з високим ступенем чистоти, використовуючи дистильовану воду. З іншого боку, для безперервного виробництва НМ цим методом необхідним є безперервне постачання металевого матеріалу. Авторами ряду робіт [276, 277] повідомляється про контактний розсіяний електроліз, в якому високотемпературна плазмова оболонка утворювалася між електродом і поверхнею навколишнього електроліту через високе електричне поле, що супроводжувалося фотоемісією світлового розряду. Ця модель формування плазми також була підтримана іншими авторами [278-280]. У цьому виді розряду два електроди занурюються у розчин (електроліт), а відстань між ними змінюється від 5 до 100 мм. Площа поверхні електродів відрізняється між анодом і катодом. Один електрод має меншу поверхню, ніж інший. Поверхня електродів, яка має невелику поверхню, покрита тонкою плівкою водяної пари, і розряд відбувається всередині цієї тонкої плівки. Схеми контактного розряду наведено на рис. 1.8 [211].

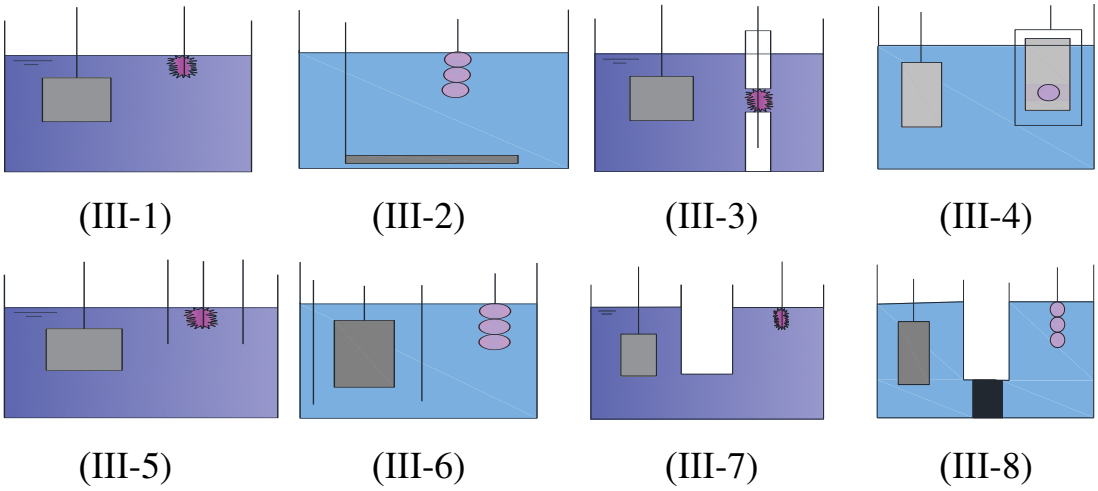


Рисунок 1.8 – Контактний розряд між електродом та поверхнею навколишнього електроліту [211]: (III-1) контактний розряд, (III-2) електричний розряд, стримерний розряд плазми у воді, (III-3) плазма у воді, електрична розрядна плазма, електричний розряд плазми , (III-4) контактний розряд, (III-5) контактний розряд, (III-6) контактний розряд електролізу, (III-7) високовольтний катодний поляризатор, (III-8) контактний розряд електролізу

У більшості випадків анод складається з металевої пластини з великою поверхнею, такою як сітка Pt, а канод – металевий дріт. Автор [281] повідомив про підготовку НЧ сплавів Pt, Au та Pt/Au у електроліті H_2PtCl_6+$NaAuCl_4$+$HClO_4$, використовуючи конфігурацію, наведену на рис. 1.8 (III-1) [172]. Утворення різних металевих та оксидних НЧ повідомлялося розчиненням електродного дроту [282, 283]. Для синтезу металевих НЧ важливим є вибір електроліту. Проста конфігурація групи III дозволяє налаштовувати установки більш легко, де відстань між двома електродами не сильно впливає на формування плазми. Розмір і форму електрода можна змінювати. Однак, рідина, яку можна використовувати, обмежеується провідністю розчину, оскільки саме утворення пари викликає генерацію плазми.

В табл. 1.7 наведено узагальнені дані щодо використання різних видів плазми для синтезу наноматеріалів [211].

Оглядаючи широке розмаїття реакторів та методів формування плазмових розрядів, стає очевидним, що існує безліч факторів, які впливають на утворення активних часток за допомогою плазмо-рідинного контакту і можуть суттєво впливати на процес формування наноматеріалів, а як наслідок, і змінювати їх фізико-хімічні характеристики та властивості.

До таких чинників належать: (а) властивості вхідного живлення, (б) властивості плазми, (в) газо-рідинні міжфазні контактні закономірності та (г) хімічні чинники.

а) Параметри вхідного живлення (струм, напруга, потужність).

Напруга є одним із фізичних параметрів плазми, який, як було показано, має вплив на морфологію наночастинок [306]. В роботі авторів [306] застосовували 1600В, 2400В і 3200В для синтезу наночастинок золота. Це дослідження показало, що збільшення прикладеної напруги впливало на швидкість синтезу, при якому додавання напруги призвело до синтезу наночастинок золота та срібла менших розмірів. Досліджено вплив струму плазми на синтез наночастинок срібла [306, 307].

Експериментально доведено, що збільшення струму плазми збільшує швидкість синтезу наночастинок, а іноді і їх розмір [306, 307]. Потужність розряду є ще одним параметром плазми, який впливає на морфологію наночастинок [308].

В роботі [308] підтверджено, що зменшення потужності плазми зменшує середній розмір наночастинок. Формування мікроплазмових розрядів потужністю плазми 4,19 Вт, 9,78 Вт і 16,77 Вт призвело до синтезу сферичних наночастинок золота із середнім діаметром 35,8 ± 9,3 нм, 27,1 ± 10,4 нм та 22,3± 8,6 нм, відповідно.

б) Плазмова характеристика, включаючи температуру електронів, електронна густина, температура плазми, об'єм плазми, час контакту та вміст води в плазмі.

в) Склад «газ-рідина», що контактує, включаючи контактну область між газом і рідиною, характеристики переносу мас між плазмою та рідиною.

г) Хімічні сполуки, що утворюються – включаючи формування пероксиду водню, водню, кисню, озону, гідроксильні радикали та/або відновлювальні сполуки тощо. Вимірювання цих сполук за відсутності органічних та інших добавок є відмінним критерієм при порівнянні різних видів установок генерації розряду плазми.

Таким чином, продукти реакції та активні сполуки, що формуються в різних видах конфігурації розряду плазми значно відрізняються, не є однаковими і на пряму залежать від широкого ряду факторів. Саме вони визначають фізико-хімічні закономірності, тривалість формування НЧ, їх розмірні характеристики, форму. Тому доцільно розглянути наявні в літературі данні щодо фізико-хімічних процесів в розчинах в результаті дії над рідинного плазмового розряду.

Таблиця 1.7 – Синтез наночасток благородних металів плазморідиннми розрядами різної конфігурації [211]

Вихідний матеріал, середовище	Конфігурація установки розряду плазми	Умови
–	II-1: плазма у розчині (пульсуюча) [239, 276-278], II-5: дуговий розряд [251], II-1: плазмохімічний електроліз [285], III-3: електричний розряд [283], та IV-3:плазма (20 кПа, 27,14 МГц) [286]	Альгінат (0,2, 0.5, 0.9 %w/v), d=3,5 нм (λ=511 нм),
Розчин нітрогену	II-1 плазма у розчині (пульсуюча) [284]	d=1,5-3,5 нм (λ=511 нм)
Етанол	II-1 плазма у розчині (пульсуюча) [274]	d=1,5-3,5 нм (λ=511 нм)
Au пластина Розчин	III-4: плазма у розчині високого постійного струму[275]	–
Au фольга Розчин	I-7: мікроплазма [228]	СТАБ (фруктоза) d=10,0 нм
$HAuCl_4$ Розчин	I-1: вплив тліючого розряду [268, 270], I-4: газо-рідиний міжфазний розряд плазми [288], I-6: газо-рідиний міжфазний розряд плазми [289], I-7: плазмово-рідинна взаємодія [226], плазмоіндукована рідка хімія [227], мікроплазма [290], I-8: тліючий розряд високого постійного струму [229], II-1 плазма у розчині 0,9~3,2 кВ, 12~20 кГц, біполярна пульсація) [291, 241, 243-245], II-4: плазма у розчині (960 В, 15 КГц, пульсуюча) [292, 293] та II-5: коронній розряд [253]	d=1,43 нм; d= 50 нм: трикутні та ромби 5 нм; d= 21–22 нм (3-10 хв.)
$NaAuCl_4$ Розчин нітрогену	I-1: плазма при кімнатній температурі [268], вплив тліючого розряду [206], I-4: плазмова електрохімія [220], та I-4: газо-рідиний міжфазний розряд плазми [212, 294]	–
Ag стержень або дріт Розчин	II-5: коронний розряд [253], занурений дуговий розряд [250], електричний розряд [251, 252], II-10: дротовий вибух [295], III-1: плазмохімічний електроліз [296, 297], радіохвильва плазма у воді (20 кПа) [287], Iv-5: микрохвильова плазма [298], та IV-7: мікрохвильва плазма [299]	50 μM CTAB (цитрат) d=14,0 нм, діелектричний розчин d=12,5 нм; d=25,0 нм (ζ=-31,8 мВ), d=300-500 нм
Розплавлена сіль	I-6: розрядний електроліз (200-400 В) [225]	LICl-KCl-AgCl евтектичний розплав 2-10 мкм
Ag металева фольга Розчин	I-7: мікроплазма [228]	СТАБ (фруктоза) d=10,0 нм,
$AgNO_3$	I-7: мікроплазма [230, 232], I-8: тліючий розряд [229], II-1: рідкофазне плазмове відновлення (постійний струм 25–30 кГц) [300], та II-5: коронний розряд [253]	d=10 нм; 50-250 нм; d=5–20 нм (CTAB (30% цетилтриметиламмоній бромід); d=10–20 нм СТАБ (глюкоза); d=18 нм (6 хв синтезу; 50-250 нм;
Іонна рідина	I-4: електрохімічна плазма в умовах іонної рідини [218, 220]	d=15–30 нм; $HAuCl43H_2O/[BMIm]BF_4$ d=20 нм
Au-Ag $HAuCl_4$, $AgNO_3$	I-7: мікроплазма-хімічний синтез [301]	I-8: подвійний плазмовий електроліз [302]
Pt-Au H_2PtCl_6,/Pt та Au дріт $NaAuCl_4$ Ag та Pt стержень	$HAuCl_4$, AgNO3, II-1: плазмове розпилення розчину (постійний струм, пульсуючий) [303] III-1: електрохімічний розряд (постійний струм) [304] II-1: коронний розряд розчину плазми (постійний струм, пульсуючий) [305]	–

1.5 Аналіз сучасних уявлень фізико-хімічних процесів в рідкому середовищі в умовах дії плазмових розряді, що є ключовими при синтезі наносистем благородних металів

Наразі вже проведено чисельні дослідження щодо зміни складу реакційних сполук у водному розчині під дією розряду плазми різних конфігурацій [243-308, 304-314] та різних водних і неводних середовищ. Реакційні сполуки, які генеруються, залежать від сукупності факторів: на пряму від типу плазми (анодна чи катодна плазма), середовища розряду (над поверхнею чи у водному середовищі), вхідної енергії та газу, що використовується для генерації плазмових розрядів у рідкій фазі.

Інформація про взаємодію та механізм взаємодії плазми та рідини вкрай обмежена як у вітчизняній так і в закордонних джерелах через дуже складну природу поверхні розділу плазма-рідина. На рис. 1.9 приведено приклад формування двох типів плазми: анодної (плазмовий анод) та катодної (плазмовий катод) із зазначенням вірогідних реакцій, що відбуваються залежно від способу формування плазми. Ці типи конфігурацій плазми були широко вивчені як закордонними вченими Гіклінгом та його співробітниками та вітчизняними вченим В. С. Кублановский.

Для систем «плазмових анодів» запропонованим є механізм випромінювання, який називають модифікованим процесом Харта-Анбара [16, 45], спираючись на попередні гіпотези електролізу тліючого розряду [46]. У цій моделі, відповідно до рис. 1.9 (а), іони позитивного розряду, переважно $(H_2O^+)_г$, утворені в шарі пари, і також іони повітря, такі як N_2^+ і O_2^+, «бомбардують» поверхню рідини і мають достатню енергію для іонізації молекул води при зіткненні з утворенням двох видів продуктів: $(H_2O^+)_{aq}$ і сольватованого електрону $(e^-)_{aq}$. Ці сольватовані електрони рекомбінують з катіонами $(H^+)_{aq}$, утворюючи атомарний водень H·.

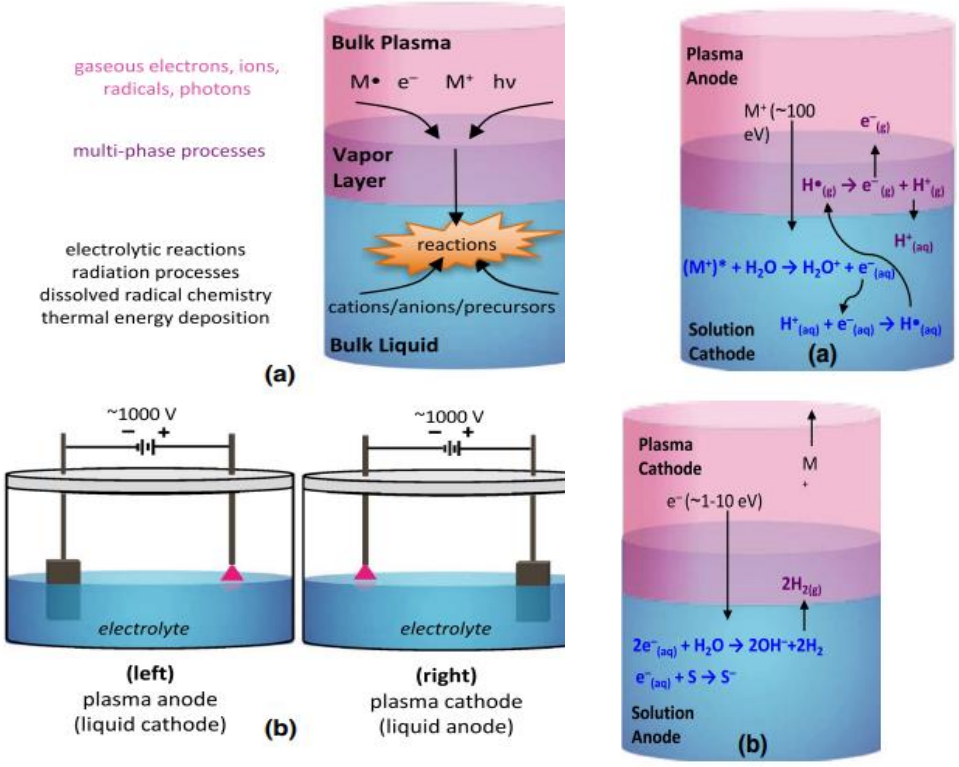


Рисунок 1.9 – Схема запропонованих процесів перенесення заряду при «зануреному» катоді (плазмовий анод) (а) і «зануреному» аноді (плазмовий катод) (б) [16, 45]

За їхньою гіпотезою, ці радикали дифундують у газову фазу з утворенням $(H^{\cdot})_г$, де вони іонізуються електронним ударом у розряді. Це створює вільний електрон у фазі розряду $(e^{-})_г$, що походить від $(H^{\cdot})_{aq}$, і отриманий $(H^{+})_г$ знову розчиняється в розчині для завершення циклу. Реакції відновлення на зануреному в розчин катоді виконують роль забезпечення поповнення електронів у розчині та збереження струму. Важливо, що цей процес залежить від надлишку $(H^{+})_{aq}$ у розчині і, отже, залежить від pH. Cserfalvi і Mezei показали, що запропонований ними механізм узгоджується з спостережуваною залежністю між коефіцієнтом вторинної емісії та pH катода розчину [45].

Вітчизняні вчені у роботі [205] для даного типу плазмового розряду сформували твердження, про доцільність розгляду поверхні розділу фаз «рідина-газ» в плазмохімічному реакторі як біполярного електроду рідинного стану, зовнішня частина якого стає катодом, а внутрішня частина

приповерхневого шару рідкої фази - анодом. Відповідно до тверджень авторів, інтенсивність плазмохімічних процесів буде визначатися площею біполярного електрода, так як саме в цій зоні розчину реалізується більшість хімічних перетворень, що викликаються потоками заряджених частинок плазми. Можливий механізм виникнення та роботи біфункціонального електрода на межі розділу вода-газова фаза (рис. 1.10).

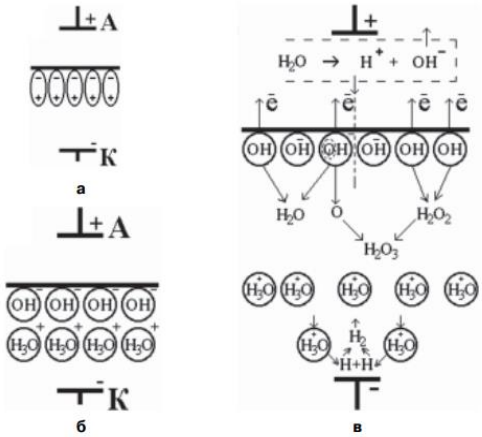


Рисунок 1.10 – Механізм виникнення та роботи біфункціонального електрода на границі розподілу фаз

При накладенні електричного поля між катодом та анодом молекули води на межі розділу орієнтуються відповідно до рис. 1.10. Потім поверхневі молекули дисоціюють за рівнянням з утворенням двошарової зони (рис. 1.10 б).

$$H_2O + H_2O \rightarrow OH^- + H_3O^+ \qquad (1.1)$$

Після формування біполярно зарядженої поверхні іони OH^- емітують електрони у газову фазу (рис. 1.10 в). При цьому можливим є реакція:

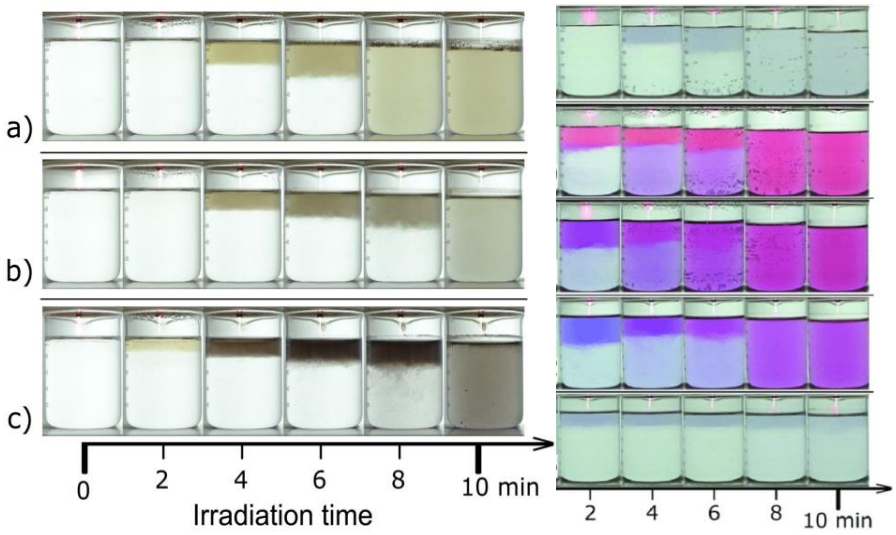
$$2OH^- - 2e^- \rightarrow 1/2O_2 + H_2O \qquad (1.2)$$

а також реакції:

$$OH^- - e- \rightarrow OH;$$
$$OH + OH \rightarrow H_2O_2; \qquad (1.4)$$
$$2OH` + O \rightarrow H_2O_3;$$
$$2OH + 2O \rightarrow H_2O.$$

Наявність біфункціональної поверхні наочно підтверджує наступний експеримент авторів. Якщо в дистильовану воду ввести, наприклад, солі, що містять іони срібла або йоду, то в зоні робочих поверхонь біфункціонального електрода можна спостерігати процеси відновлення срібла і окислення йодид-іона під дією реакційно-здатних частинок, що утворюються, час життя яких малий і становить частки секунди, про що наочно свідчать проведені експериментальні дослідження вчених Кублановського та колективу авторів.

В роботі авторів [300] також приведено данні, що свічать про можливість відновлення іонів срібла та золота на границі розподілу фаз.



а) б)

а (а) – розчин 5мМ $AgNO_3$; а (b) – розчин 25мМ $AgNO_3$;
а (с) – розчин 50мМ $AgNO_3$, б) – $HAuCl_4$ pH в діапазоні від 2 до 13 протягом 10 хвилин розряду змінного струму.

Рисунок 1.11 – Зміна кольору розчинів протягом 10 хв надрідинного розряду (плями в зразках є бульбашками повітря) [300]

Виникнення біфункціональної поверхні дозволило зробити висновок про наявність нового типу електрохімічних електродів рідинного стану із провідників другого роду. Автори також стверджують, що в рідкій фазі під

дією КНП утворюються або інжектуються з газової фази заряджені частинки, що беруть участь у переносі електронів.

В ряді робіт встановлено експериментально, що при обробці водних розчинів основну участь у перенесенні заряду приймає позитивний іон H_2O^+, що утворюється поблизу межі розділу фаз рідина-газ. Також відомо і про особливості електрохімічних реакцій на межі розділу газ-рідина.

Іон H_2O^+ перетворюється на OH в результаті іонно-молекулярної реакції [36]:

$$H_2O^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+ + OH^{\cdot} \quad (1.5)$$

Сумарна реакція іонізації має вигляд:

$$2H_2O \xrightarrow{(h\nu)} H_3O^+ + (OH + e_{сол.}) \rightarrow \text{коротка тривалість існування} \quad (1.6)$$

Основна частина катодного струму витрачається на супутню реакцію виділення атомарного водню:

$$e^- + H_2O \rightarrow H + OH^- \quad (1.7)$$

При використанні зануреного катоду його ерозія не відбувається, на ньому відбувається процес відновлення і з водного розчину можна відновити: воду до водню; іони срібла до металічного срібла; іони нітрату, що йдуть разом з $AgNO_3$, органічні молекули, додані як стабілізатори до розчину; іони, що потрапляють у розчин з анода.

Таким чином можна узагальнити, що хімічні перетворення на межі розділу фаз вірогідно обумовлені комплексним фактором дії різних процесів: електрохімічним окисленням-відновленням; реакціями фотолізу, що ініціюються УФ-випромінюванням; потоком заряджених частинок із газової фази на поверхню рідкого середовища, що узгоджується з висновками вітчизняних та закордонних авторів [300]. В роботах авторів [205, 304, 305, 314, 315] проведено розрахунки кінетичних залежностей розподілення концентрацій реагуючих компонентів у процесі плазмової обробки водяного середовища щодо зміни складу оброблюваного розчину в результаті обробки

розрядом плазми. Показано, що хімічно нейтральне середовище, яким є хімічно чиста вода (дистилят), чутливо реагує на плазмохімічну обробку (рис. 1.11).

Аналіз експериментальних та літературних даних проведений в роботах [212, 314, 313] (рис. 1.11 б, г) показує, що в найбільшій кількості та легко діагнатсується в результаті дії розряду плазми гідроген пероксид.

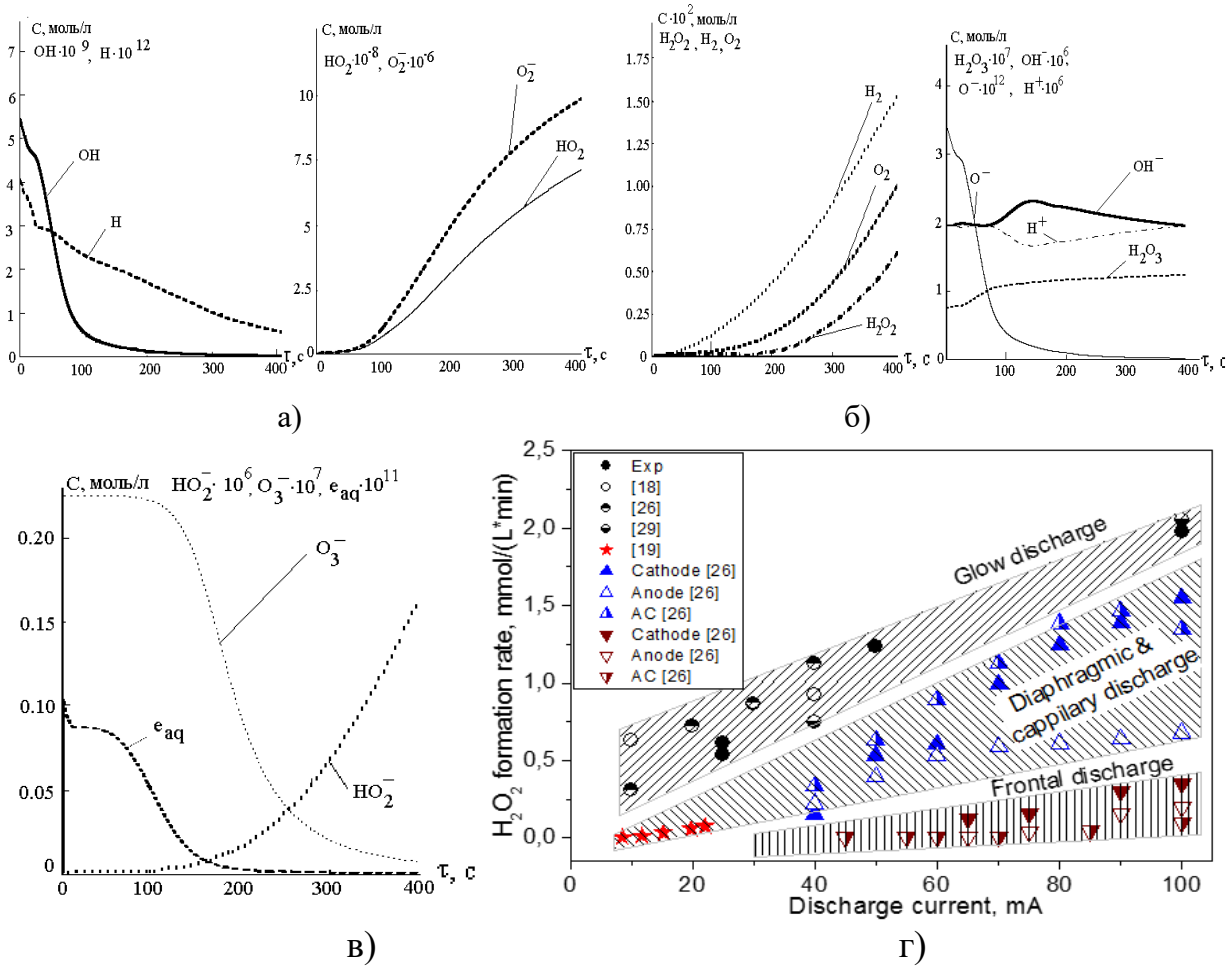


Рисунок 1.11 – Зміни концентрацій радикалів *H*, *OH*, O_2^-, HO_2, іонів O^-, H^+, OH^- (а), продуктів реакції H_2, O_2, H_2O_2, H_2O_3 (б), гідратованих електронів e_{aq} і радикалів O_3^-, HO_2^- (в) у процесі плазмової обробки хімічно чистої води [212] та швидкість утворення H_2O_2 (dC_{H2O2}/dt) в залежності від струму розряду для різних конфігурацій плазми: крапки – тліючий розряд за даними різних авторів, трикутники вгору - діафрагмові розряди на катоді, аноді та у конфігурації змінного струму, трикутники вниз - фронтальний розряд на катоді, аноді та у конфігурації змінного струму, зірки - капілярний розряд змінного струму [313]

Швидкість його утворення залежить від типу розряду, його полярності і, як правило, зростає зі збільшенням струму розряду. Існує також деяке свідчення того, що матеріал катода впливає на хімічні реакції в розчині завдяки каталітичному впливу іонів, що вивільняються. Такі залежності легко спостерігати при обробці дистильованої води, коли наявність розчинених сполук не впливає на швидкість утворення гідроген пероксиду Під час перших хвилин обробки плазмою концентрація гідроген пероксиду (C_{H2O2}) виявляє лінійну залежність від часу обробки (t). Тому кут нахилу dC_{H2O2}/dt у координатах $C_{H2O2}=f(t)$ може використовуватися як міра швидкості утворення гідроген пероксиду. Залежність d_{CH2O2}/dt від струму розряду наведено на рис. 1.11 г для різних типів і конфігурацій плазми. Як видно, експериментальні криві поділяються на три кластери та, таким чином, ясно ілюструють ефективність того чи іншого виду розряду відносно утворення гідроген пероксиду.

Тліючий розряд демонструє найвищі показники утворення гідроген пероксиду та найбільш виражену залежність від струму, тоді як фронтальний розряд є найменш ефективним за обома параметрами.Розряд, коли як катод занурений у воду, є зазвичай набагато ефективнішим для утворення H_2O_2, і про це повідомлялося у багатьох дослідженнях [212]. Коли рідина виступає як анод, катодне падіння напруги відбувається на металевому електроді, а заряджені частинки є електронами, що надходять до анодного розчину. Таким чином, на поверхні рідини не виникає розпилу та емісії іонів, викликаних електричним полем.

Випаровування є єдиним способом перенесення молекул води з рідкої фази у газоподібну плазму, що призводить до низького виходу H_2O_2. Вища енергія радикалів OH•, збуджених інтенсивним потоком електронів у конфігурації розряду з рідким анодом, також може призвести до їх швидшого розпаду та, таким чином, пригнічення швидкості утворення гідроген пероксиду.

Проведений вище аналіз видів плазмохімічних конфігурацій, можливих способів формування розряду плазми та відсутність узагальнених даних їх

впливу на розмірні характеристики та властивості наночастинок різного складу (індивідуальні метали, біметалічні структури типу сплав, ядро-оболонка) свідчить про неможливість загальної уніфікації при використанні розрядів плазми для керованого синтезу наноматеріалів із заданими властивостями.

1.6 Вибір напряму досліджень та постановка задач

Наведений критичний огляд сучасного стану виробництва та використання наноматеріалів благородних металів різної конфігурації свідчить про перспективи збільшення обсягів їх промислового виробництва і практичного використання у різних галузях виробництв.

В літогляді продемонстровано, що попри наявні у сучасній науковій літературі успіхи стосовно одержання і характеристики благородних металів різної конфігурації, наразі не існує універсального (уніфікованого) методу синтезу, що дозволяє керувати кінцевими характеристиками та властивостями наносистем. Крім того, динамічні зміни актуальних питань різних галузей і виробництв обумовлює необхідність удосконалення їх властивостей та визначення широкого переліку функціональних властивостей для найбільш ефективного використання в різних галузях.

Також встановлено, що особливо складними та невирішеними питаннями, на розв’язання яких спрямовані зусилля науковців, є, по-перше, уніфікація методологічних підходів та технологій для синтезу наносистем різної структурної організації: монометалічних та біметачіних наносистем структури сплав, «ядро-оболонка» і композитів на їх основі. По-друге, розробка технологій одержання функціональних наноматеріалів, а саме створення наносистем напередзаданого складу, структури та морфології з високим рівнем функціональних властивостей, (антимікробною, (фото)каталітичною, антиоксидантною, сенсорною активністю) як ефективних матеріалів для

екокаталізу, матеріалів сенсорних систем медицини та харчової промисловості, фотокаталітичних матеріалів для знешкодження токсикантів, у складі споживчих товарах (особистого та побутового догляду: дезінфектанти та парфумерно-косметичних засобах) тощо.

Тому дослідження спрямовані на розробку нових, удосконалення та комбінацію відомих методів синтезу наноматеріалів, дослідження їх властивостей як окремо, так і у складі композитних матеріалів та всебічне розширення сфер практичного використання НЧ (зокрема індивідуальних металів золота та срібла, їх біметалічних композицій) є актуальним. В Україні питання нанотехнологій/наноматеріалів та всіх супутніх до цього напрямку питань також належить до переліку пріоритетних. Проте проведений критичний аналіз стану лабораторного та промислового виробництва НМ та наявних сучасних методів їх одержання, що б відповідали чи були наближені до вимог «екологізації» свідчать, що в Україні цей напрямок розвивається, проте повільно.

Не зважаючи на наявні результати фундаментальних та прикладних досліджень надрідинних плазмових розрядів умови його формування та застосування відрізняються за широким переліком параметрів, що, як відомо, істотно впливає на характеристики та властивості одержаних наносистем. Відтак, натепер, майже відсутня систематизована та узагальнена інформація щодо уніфікованих плазмохімічних технологій одержання функціональних матеріалів різної структурної організації монометалічних та біметалічних наносистем структури «сплав», «ядро-оболонка» і композитів на їх основі з напередзаданим рівнем функціональних властивостей, зокрема антимікробною, каталітичною, антиоксидантною тощо.

Це в сукупності зумовлює необхідність проведення комплексних досліджень зі створення єдиних методологічних засад, теоретичних передумов і технологічних рішень плазмохімічного одержання наносистем моно- та біметалічних благородних металів (Ag і Au) і композитів на їх основі (модифікованих нанокомпозитів титану (IV) оксиду); визначення

технологічних особливостей синтезу в умовах дії плазмово-рідинного розряду, встановлення функціональних властивостей наносистем різного застосування.

При цьому в Україні дослідження щодо одержання наноматеріалів та композитів на їх основі плазмохімічними рідинними розрядами взагалі майже відсутні, що ставить питання їх розробки та впровадження вкрай важливим завданням для нашої країни. Отже, вищенаведений аналіз стосовно подальшого розвитку виробництв наносистем благородних металів золота та срібла в Україні та у світі дозволили сформувати мету дисертації.

Таким чином, розробка фізико-хімічних основ і технології плазмохімічного синтезу наносистем, що дозволяє уніфікувати одержання наносистем благородних металів (Ag, Au) різної структурної організації: монометалічних та біметалічних дисперсій наночастинок структури «сплав», «ядро-оболонка» і нанокомпозитів на їх основі з наперед заданим та прогнозованим рівнем функціональних властивостей, зокрема антимікробною, (фото)каталітичною, антиоксидантною активністю, є актуальною науково-практичною проблемою, що визначила направлення дисертаційної роботи.

Для вирішення поставленої мети визначені наступні завдання:

– встановити основні закономірності формування моно- та біметалічних наносистем металів (Ag, Au): дисперсій монометалічних наночастинок, дисперсій біметалічних наночастинок типу «сплав» (Ag-Au) та «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}$-$Ag_{оболонка}$, $Ag_{ядро}$-$Au_{оболонка}$) у водному середовищі надрідинним плазмовим розрядом анодного типу з водних розчинів прекурсорів металів;

– встановити чинники, що впливають на плазмохімічне формування, стабільність та фізико-хімічні характеристики моно- та біметалічних наносистем благородних металів (середній розмір, розподілення за розміром, індекс полідисперсності, форма, дзета-потенціал тощо): дисперсії монометалічних наночастинок, дисперсії біметалічних наночастинок типу «сплав» (Ag-Au) та «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}$-$Ag_{оболонка}$, $Ag_{ядро}$-$Au_{оболонка}$);

– встановити вплив стабілізаторів різних типів – іоногенних/неіоногенних стабілізаторів та екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини на формування, стабілізацію та фізико-хімічні характеристики дисперсій наночастинок (Ag, Au): середній розмір, розподілення за розміром, індекс полідисперсності, форма, дзета-потенціал;

– дослідити функціональні (антибактеріальні, каталітичні, антиоксидантні тощо) властивості моно- та біметалічних наносистем металів: дисперсій монометалічних наночастинок, дисперсій біметалічних наночастинок типу «сплав» (Ag-Au) та «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}$-$Ag_{оболонка}$, $Ag_{ядро}$-$Au_{оболонка}$);

– встановити взаємозв'язок між функціональними властивостями і складом, структурою та фізико-хімічними характеристиками одержаних наносистем металів: дисперсій монометалічних наночастинок, дисперсій біметалічних наночастинок типу «сплав» (Ag-Au) та «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}$-$Ag_{оболонка}$, $Ag_{ядро}$-$Au_{оболонка}$);

– встановити умови і закономірності плазмохімічного одержання нанокомпозитів титан (IV) оксиду складу TiO_2/Me=Ag-$Au_{НЧ}$; встановити функціональні фотокаталітичні, антибактеріальні властивості одержаних композитів; виявити характер впливу складу і фізико-хімічних властивостей композиту на фотокаталітичну активність при деструкції органічних сполук різної природи (барвників та лікарських, ветеринарних засобів);

– на основі експериментальних досліджень розробити принципові технологічні схеми одержання наносистем благородних металів та композитів з використанням плазмохімічного способу синтезу;

– здійснити виробничі, дослідно-промислові випробування та розробити рекомендації по впровадженню одержаних наносистем в різних галузях, залежно від встановлених функціональних властивостей.

Результати теоретичних досліджень даного розділу наведено в таких публікаціях: [212], [312], [313].

РОЗДІЛ 2
ВИХІДНІ СПОЛУКИ, МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Вихідні сполуки та матеріали

Для проведення роботи були використані реактиви марок «хч», «чда» і бідистильована вода, отримана шляхом подвійної перегонки води за допомогою скляного бідистилятора типу БС. Температура розчинів становила (20±2) ^{0}С.Характеристика вихідних реактантів та інших матеріалів, що використовувались для одержання наносистем представлено у таблиці 2.1.

Таблиця 2.1 – Характеристика основних вихідних реактантів та матеріалів

№	Назва речовини (країна-виробник)	CAS номер	Молярна маса, г/моль	Брутто-формула
1	2	3	4	5
1	Аргентум нітрат Merck, Germany	7761-88-8	169,87	$AgNO_3$
2	Тетрахлороаурат (III) водню Acros, Germany	16903-35-8	411,85	$H[AuCl_4]$
3	Цитрат калію	77-929-	306,39	$K_3C_6H_5O_7$
4	Альгінат натрію	9005-38-3	216,12	$(C_6H_7O_6Na)_n$
5	Полівініловий спирт	9002–89–5	10,000-360,000	
6	Полівініл піролідон (ПВП), ТУ 64-9-03-86	9003-39-8	25.000-65.00	$(C_6H_9NO)_n$
7	Карбокси метилцелюлоза натрію (КМЦ)	9000-11-7	M_W = 250 КДж, DS = 0,6-0,9	$[C_6H_7O_2(OH)_x(CH_2COONa)_y]_n$, де y=0,20-1,50 x=1,50-2,80;

Продовження табл. 2.1

1	2	3	4	5
8	Поліоксиетилен (20) сорбітан моноолеат (TW80) ТУ У 24.5- 25066661-004:2008)	9005-65-6	1310	$C_{64}H_{124}O_{26}$
9	Метиловий синій (Україна)	61-73-4	320	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
10	Метиловий помаранчевий (Україна)	547-58-0	327	$C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$
11	Тетрациклін (Борщагівський ХФЗ, Україна)	–	–	–
12	Натрій тетраборогідрид	16940-66-2	37,83	$NaBH_4$
13	Диклофенак	15307-86-5	296,148	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$
14	Ципрофлоксацин	85721-33-1	331,346	$C_{17}H_{18}FN_3O_3$
15	Гідроксид натрію Merck, Germany	1310-73-2	40	NaOH,
16	Соляна кислота Харківреахім, Україна			HCl
17	2,2-дифеніл-1-пікрилгідразилу (DPPH)	1898 66 4	394,32	$C_{18}H_{12}N_5O_6$
18	Бутильований гідрокситолуол	128-37-0	220,35	$C_{15}H_{24}O$
19	Індігокармін (Україна)	860-22-0	466	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$
20	Аскорбінова кислота	50-81-7	176,12	$C_6H_8O_6$
21	Меланін	108-78-1	126,12	$C_3H_6N_6$

2.2. Опис експериментальних установок і методик проведення досліджень

2.2.1 Опис експериментальних установок плазмохімічного синтезу наносистем та наноматеріалів

Під час досліджень у дисертаційній роботі використовується спосіб формування плазмового розряду, при якому в газовій фазі знаходиться анод (плазмовий анод), а катод занурений в рідке середовище (водний розчин), і може бути визначений як «занурений» катод. Тому утворюваний тип плазми можна віднести до типу анодної плазми. Дослідження щодо формування НЧ під дією розряду КНП проводили в плазмохімічному газорідинному реакторі періодичної дії. Схема експериментальної плазмохімічної установки з газорідинним реактором, розряд плазми, електрична схема джерела живлення показані на рис. 2.1-2,3 [212].

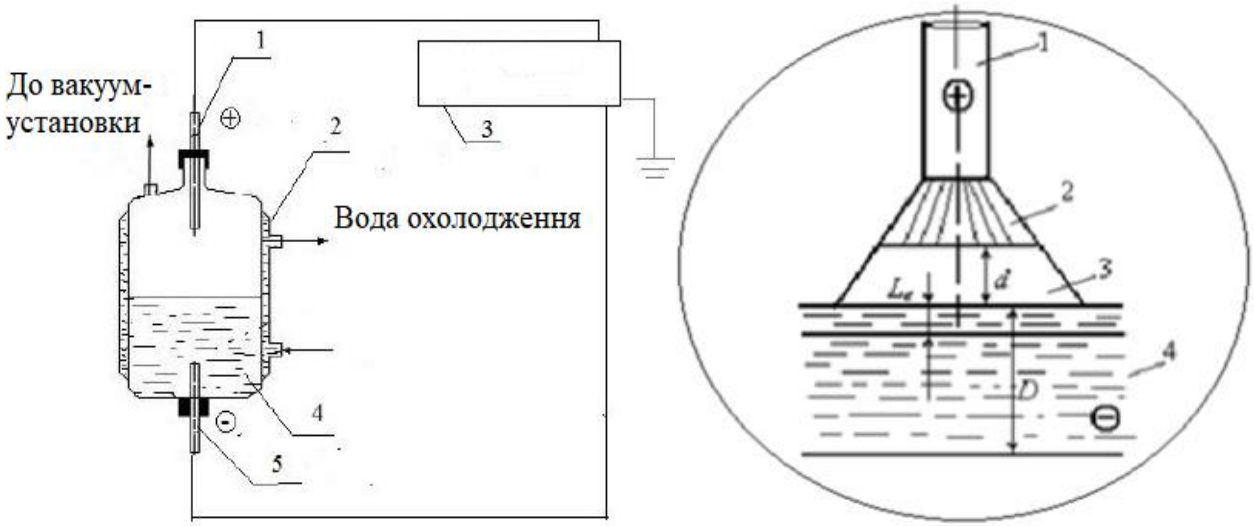
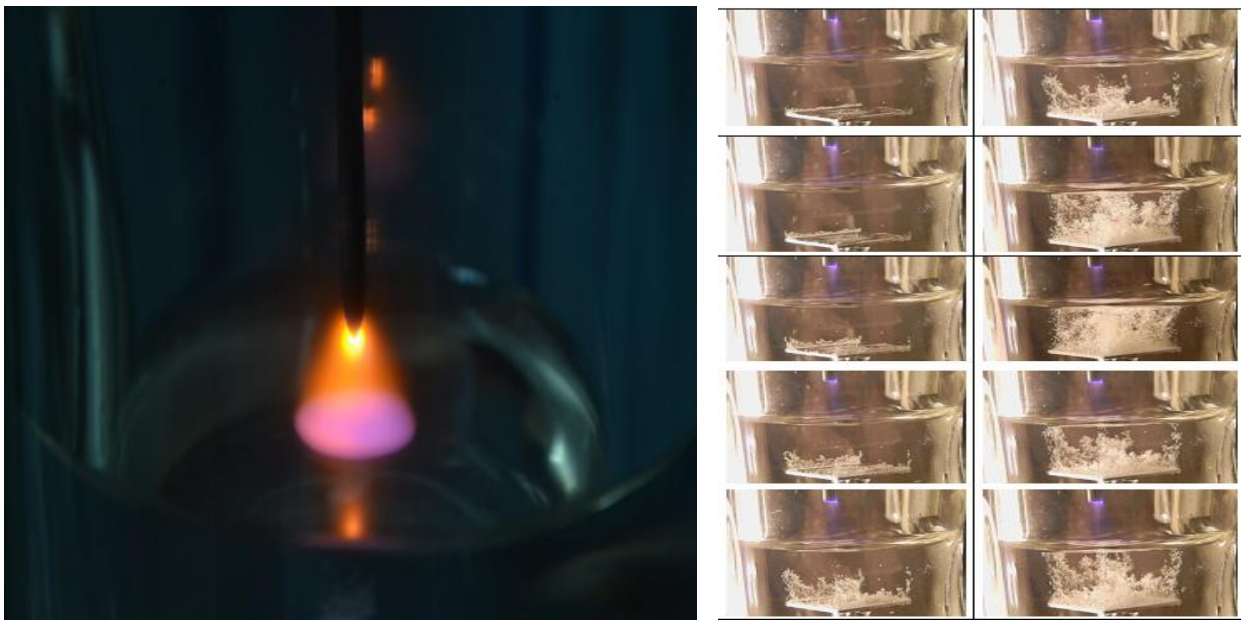
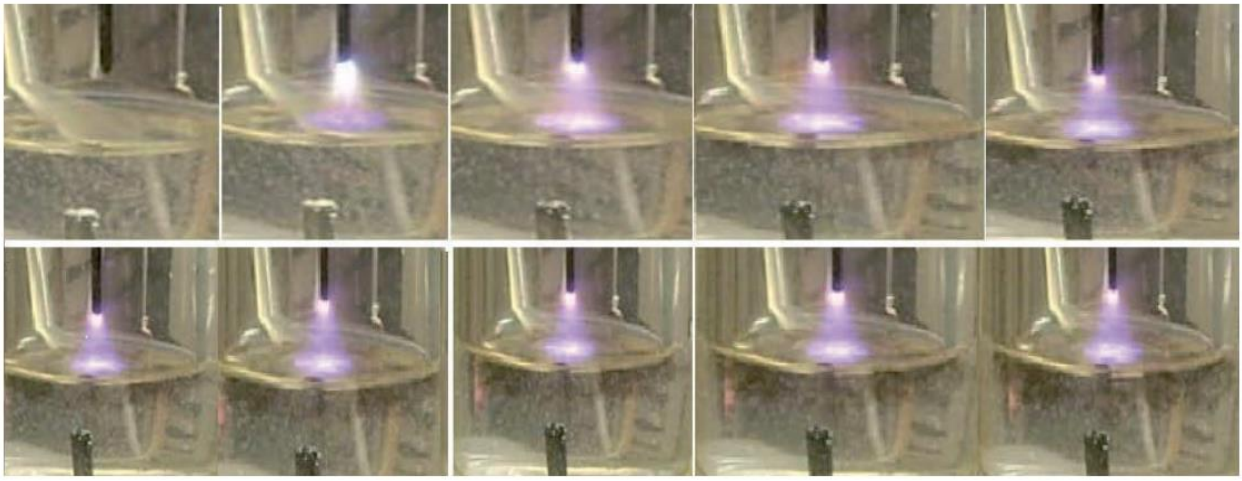


Рисунок 2.1 – Узагальнена схема експериментальної плазмохімічної установки з газорідинним реактором: 1 - анод, 2 - газорідинний реактор, 3 - джерело живлення, 4 - розчин, 5 - катод



а)



б)

в)

Рисунок 2.2 – Зображення розряду (а), процес обробки розчину нітрату срібла у воді протягом першої секунди обробки (б) швидкість зйомки 20 кадрів за хвилину та ілюстрація сформованих наносистем золота та срібла (в) [212, 313]

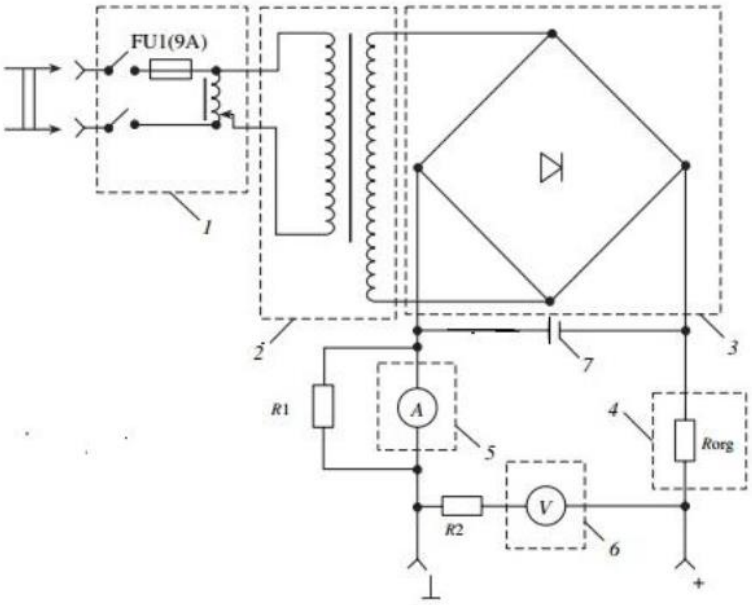


Рисунок 2.3 – Електрична схема джерела живлення: 1 – регулятор напруги, 2 – підвищуючий трансформатор, 3 – діодний міст, 4 – баластовий резистор, 5 – амперметр, 6 – вольтметр, 7 – згладжуючий конденсатор

Реактор виконаний зі скла і оснащений контуром для водяного охолодження. Габаритні розміри реактора: діаметр 0,045 м, висота 0,085 м. Об'єм розчину в реакторі становив 40 мл. Електрод, виготовлений з нержавіючої сталі, розташований в донній частині реактора d = 5 мм. Рухливий електрод (d = 2,5 мм) з тугоплавкого матеріалу розташовано над поверхнею розчину. Силу струму в ланцюзі регулювали за необхідності в діапазоні 120-220 мА (0,12-0,22 А). Катодна густина струму становить ~ 6114,64 ÷ 11210,0 А/м^2. Проте в роботі [] на підставі визначення площі (катодної зони «плями») розрахована густина струму плазмохімічному реакторі становить 210-320 мА/см^2. Вакуум у реакторі регулювали за допомогою вакуум-насоса в діапазоні значень 0,06-0,08 МПа. Середня температура у реакторі становила 35±5°С. Потужність лабораторної плазмохімічної установки (з урахуванням роботи насоса і холодильника в охолодному контурі реактора) становить 0,18 кВт/год на одну розрядну зону.

Основні експлуатаційні параметри установки наведено в табл. 2.2.

Таблиця 2.2 – Експлуатаційні параметри установки [205]

Параметри	Електроживлення	Величина
Вхідна напруга	Змінне однофазне	~50 Гц; 220 В
Вихідна напруга	Постійне, пульсуюче, регульоване в межах	700 – 1500 В
Струм навантаження	Максимальне значення	0,3 А (0,12-0,22 А)
Напруга підпалювача	Амплітуда Тривалість імпульсу	12000 – 15000 В 1,0 – 1,5 мс

Напруга надходить на підвищувальний трансформатор. З вторинної обмотки трансформатора перемінний струм подається на мостовий випрямлювач і далі вже пульсуюча напруга через баластний резистор подається на електроди реактора. Додатково до анода реактора підключений пристрій підпалу, який формує імпульси амплітудою 15 кВ при тривалості до 1,5 мс. Імпульси чітко синхронізовані з фазою пульсуючої напруги. У момент формування імпульсу підпалу відбувається пробивання між електродами реактора вакуумного простору, який створюється шляхом відсмоктування газової фази з реактора вакуум насосом. Виникає різке падіння опору, в результаті якого починає протікати анодний струм, створюючи розряд. Напруга горіння розряду практично не змінюється і становить 750–900 В. Величина струму розрядного проміжку обумовлена опором плазми і значенням напруги, що прикладена до системи плазмовий розряд – баластний регулятор. Показник напруги регулюється за принципом фазового методу, тобто середнє значення фазової напруги, що подається в реактор залежить від фази пульсуючої напруги на аноді і моменту подачі імпульсу підпалу. Плазма формується в момент підпалу і згасає в момент закінчення пульсацій анодної напруги. Частота повторення такого процесу складає 100 Гц.

Перемішування розчину в використовуваному модельному плазмохімічному реакторі забезпечувалося бульбашками газу (водню), що виділяються на поверхні катода (рис. 2.2). Потік спливаючих бульбашок водню і потік розчину знизу-вгору забезпечували постійне оновлення розчину зоні

плазми. Тиск в реакторі регулювали за допомогою вакуум-насоса в діапазоні значень 0,6-0,8 МПа. Відкачування газової фази проводилося через патрубок, що міститься на кришці реактора. Середня температура в реакторі становила 45 ± 5 °С.

2.2.2 Методики синтезу наносистем та наноматеріалів благородних металів

Одержання не стабілізованих колоїдних монометалічних розчинів благородних НЧ (Ag та Au) (до розділів 3, 4) здійснювали шляхом обробки водних розчинів прекурсорів (Ag^+, Au^{3+}) досліджуваних концентрацій (Ag^+ 0,3-3,0 ммоль/л), (Au^{3+} 0,1-3,0 ммоль/л) відповідно розрядом КНП, що формується в реакторі при силі струму I = 120 мА і P = 0,8 МПа [316-319].

Одержання стабілізованих нанодисперсій срібла (до розділу 4), та золота (до розділу 5) здійснювали шляхом обробки розрядом плазми суміші попередньо одержаних водних розчинів прекурсорів [Ag^+] та [Au^{3+}] та реагентів-стабілізаторів [СТАБ] при заданому (досліджуваному) мольному співвідношенні [Me]:[СТАБ] (загальний об’єм розчину V = 40 мл та 35 мл для наносистем срібла, золота відповідно).

В якості реагентів стабілізаторів були відібрані речовини, що є представниками різних класів сполук: натуральні органічні сполуки (цитрат натрію), натуральні полімери (альгінат натрію, карбоксиметилцелюлоза), синтетичні полімери (ПВС, ПВП) неіонні поверхнево активні речовини (Tween-80) тощо. Характеристика реагентів стабілізаторів наведена в табл. 2.1. Наважки стабілізатора розчиняли у воді в необхідній кількості (за необхідність підігрівали до 35°С), після розчинення та охолодження до реакційної суміші стабілізатора додавали вихідний розчин металу і одержану суміш перемішували ~5-10 хв на магнітній мішалці. У разі використання

поліоксиетилен (20) сорбітан моноолеату (в'язка рідина) визначену кількість розчину в мл додавали до розчину прекурсору металу Me^+ і визначали об концентрацію.

Синтез наночастинок срібла із використанням в якості стабілізаторів вторинних метаболітів рослинної сировини (відходи агропромислового виробництва: жмихи) здійснювали із застосуванням плазмохімічної обробки на різних стадіях синтезу проводився одно стадійним способом – використання рослинної сировини при синтезі НЧС безпосередньо в реакторі як вище досліджувані стабілізатори (з додатковим фільтруванням одержаних колоїдних розчинів металів). Відповідно до способу, жмих зберігали в поліетиленових пакетах при 4 °С до обробки. Перед застосуванням жмихи сушили при температурі 100 °С протягом 48 год. і подрібнювали для отримання дрібного мукоподібного порошку. Наважку сухого порошку з різними показниками гідромодуля (співвідношення тверде:рідина) додавали до р-ну прекурсору та перемішували до утворення гомогенної суміші (загальний об'єм розчину V = 40 мл.). Отриману суміш вносили в плазмохімічний реактор для здійснення процесу плазмохімічного синтезу наносистем металів. Суміш обробляли розрядом протягом τ хвилин (при сили струму I = 120 мА і P = 0,8 МПа), охолоджували і фільтрували.

Біметалічні наносистеми Ag/Au типу сплав одержували методом одночасного сумісного плазмохімічного відновлення йонів металів із водного розчину (Ag^+) та тетрахлорауратної кислоти ($HAuCl_4$) при різних мольних співвідношеннях Me (ν(Ag):ν(Au) = 1:5 ÷ 5:1) у присутності стабілізаторів при співвідношеннях [$Me^{3+/}Me^+$]:[СТАБ] визначених для стабілізації наносистем золота та надлишком до срібла. Як стабілізатор НЧ використано сполуки аналогічно при отриманні індивідуальних наночастинок металів. Порошок (наважку) стабілізатора розчиняли у воді у необхідній кількості, після чого до реакційної суміші додавали вихідні розчини металів. Реакційну суміш оброблювали розрядом плазми необхідний час [316-319].

Для плазмохімічного одержання біметалевих НЧ типу «ядро-оболонка» було використано метод послідовного відновлення йонів металів в умовах дії розряду плазми з додаванням стабілізатора попередньо визначеного до «ядра» бінарної сполуки при різних мольних співвідношеннях. У типовій реакції формування структури $Au_{ядро}$–$Ag_{оболонка}$ розчини стабілізатора та $HAuCl_4$ змішували для утворення реакційної суміші у заданих об'ємах при різних співвідношеннях у загальному об'ємі V = 40 мл і оброблювали розрядом плазми при сили струму I = 120 мА і P = 0,8 МПа, τ= 6 хв. Після закінчення реакції та утворення НЧ ядра (що спостерігається спектрофотометрично λ ПРР=530-540 нм) в систему вводили нагрітий розчин $AgNO_3$ (при заданому співвідношенні 1:1 з стабілізатором і оброблювали розрядом плазми за ідентичних умов). Наночастинки $Ag_{ядро}$/$Au_{оболонка}$ одержували аналогічним чином, але в оберненій послідовності.

Одержання композитів з монометалічними наносистемами (метал-напівпровідник) TiO_2/Me НЧ (Ag, Au) здійснювали наступним чином: до водного розчину прекурсору та стабілізатору (за технологічно визначеними співвідношеннями для різних типів стабілізаторів). До утвореного розчину додавали наважку порошку комерційного зразка титан(IV) оксиду з розрахунку вмісту утворених НЧ (при перетворенні 98-99% (95-100%) до оксид титану (TiO_2) на рівні мас. 0,5–2,0%. Утворену дисперсію перемішували протягом 10 хв. за кімнатної температури після чого заливали в плазмохімічний реактор періодичної дії та обробляли розрядом плазми впродовж 5 хвилин розрядом тиску 0,8 МПа, при силі струму розряду 120 мА, товщині шару пульпи 40 мм, відстані від анода до поверхні оброблювального середовища ~10 мм. Після плазмохімічної обробки дисперсії її відстоювали протягом 12 годин, відфільтровували та висушували на повітрі протягом 24 год. та 2 год. при 50-65°C.

2.3 Методи аналізу та дослідження синтезованих наносистем та наноматеріалів

2.3.1 Дослідження формування наносистем

Характерною особливістю металічних наночастинок є їх сильна і специфічна взаємодія з електромагнітним випромінюванням [320, 321-323]. Високодисперсні золі металів, як правило, інтенсивно забарвлені. При цьому, забарвлення залежить від розміру частинок дисперсної фази і може бути різним в розсіяному та прямому світлі. Характерною особливістю спектрів поглинання і розсіювання металічних наночастинок є наявність інтенсивної і широкої смуги у видимому або в ближніх ІЧ– чи УФ–діапазонах довжин хвиль. Таку взаємодію називають явищем поверхневого плазмонного резонансу (ППР), а смугу поглинання колоїдного розчину – смугою ППР [323, 13, 15].

Спектри поглинання металічних НЧ характеризуються смугою поглинання в ультрафіолетовій чи видимій області спектру, яка відсутня у масивних зразках металів [311, 13, 15]. Походження цієї смуги пов’язано з колективним рухом електронів частинки у полі електромагнітної хвилі, обмеженим поверхнею. Це виражається у появі ЛППР. Таким чином збіг частоти коливань поверхневого плазмона і частоти коливань падаючого світла викликає резонансне поглинання і розсіяння світла, яке називається поверхневим плазмонного резонансу (ППР) (рис. 2.3) [13, 15].

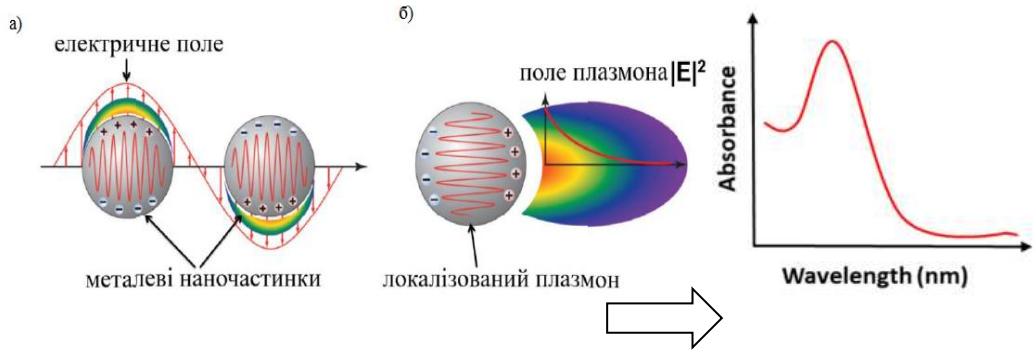
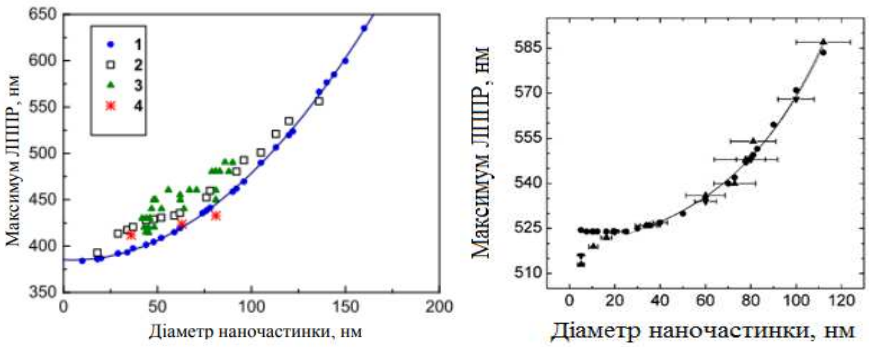


Рисунок 2.3 – Збудження ЛППР електричним полем (а) та розподіл інтенсивності поля навколо наночастинки зі збудженим плазмоном (б)

ЛППР проявляється у виникненні інтенсивного піку на спектрі поглинання наночастинок благородних металів (срібло, золото) з розміром порядку 10-100 нм у видимому та ближньому інфрачервоному діапазоні. З численних публікацій відомо, що оптичні спектри металевих наночастинок напряму залежать від природи самого металу, геометричної форми, розміру та діелектричної флуктуації середовища довкола наночастинок. Наразі узагальнені залежності спектрального положення максимуму ЛППР від розміру наночастинок у водному середовищі добре відомі та представлені в довідковій літературі та різними компаніями виробниками на сайтах виробництв. Таким чином, для характеристики сформованих наноматеріалів (наночастинок) та первинної оцінки розміру та форми НЧ реакційну суміш після обробки розрядом плазми аналізували шляхом вимірювання поверхневого плазмонного резонансу (ППР) за допомогою спектрофотометрії в діапазоні 200-700 нм. На рис. 2.4 представлено узагальнені дані залежності між величиною діаметра наночастинок металів та спектральним положенням ЛППР у наночастинках [320-325]. Також для аналізу розміру НЧ були використані залежності ЛППР від λ, що представлені в режимі онлайн світових лідерів з виробництва НЧ (https://www.cytodiagnostics.com, https://nanocomposix.com).



а) б)

(а): 1 – теоретичні дані [148], 2,3,4 – експерементальні результати [160-163], відповідно. Суцільна лінія апроксимації теоретичних даних.
(б): експерементальніта теоретичні результати [325, 15].
Рисунок 2.4 – Залежність спектрального положення максимуму ЛППР від діаметра НЧ срібла (а) та золота (б), завислих у воді

Спектри поглинання розчинів і систем наночастинок реєстрували методом абсорбційної спектроскопії в УФ- та видимій областях (200-1000 нм) за допомогою UV-5800PC з використанням кварцових кювет в діапазоні довжин хвиль 300–700 нм з кроком у 5-10 нм.

Абсолютне значення концентрації наночастинок в певний момент часу не можна визначити безпосередньо за допомогою спектрометричних досліджень. Однак такі вимірювання дозволяють первинно дослідити вплив параметрів синтезу на формування НЧ. А паралельне дослідження зміни рівноважної концентрації іонів прекурсору дозволяє встановити ступінь перетворення Ag^+ до Ag^0 (НЧ). Також інтенсивність поглинання за законом Бугера-Ламберта-Бера залежить від ряду факторів, серед яких концентрація наночастинок і коефіцієнт поглинання, що залежить від розміру НЧ [328, 320-325]:

$$A=C\times L\times Ɛ\ (d_{нч}) \qquad (2.1)$$

де L – вимірювальна відстань, концентрація;

C – концентрація наночастинок і ε коефіцієнт поглинання (частинка).

Відомим є факт відсутності прямої кореляції між інтенсивністю поглинання та концентрацією НЧ. Враховуючи вище зазначене, ступінь перетворення Ag^+ до НЧС також оцінювали із застосуванням йон-селективного електрода іонів арґентуму “ЭЛИС-131Ag”.

Концентрацію наночастинок срібла в одержаних розчинах визначали на основі результатів, отриманих в роботах [328-330].

Як критерій ступеня монодисперсності використовували ширину піка на половині висоти ($W_{1/2}$), або розрахунковий показник Q - фактор, який вираховується як відношення висоти піка до його ширини на напіввисоті (за форм): $Q = W_{1/2}\times I$, відн. од/нм [328-332]. Низькі значення $W_{1/2}$ вказують на монодисперсність, а більш високі значення вказують на полідисперсність частинок.

2.3.2 Характеризація одержаних наносистем

Для характеристики наночастинок срібла наразі розроблено стандарт ICO Нанотехнології – Антибактеріальні наночастинки срібла – Специфікація характеристик та методів вимірювання) (ISO/TS 20660:2019 Nanotechnologies — Antibacterial silver nanoparticles — Specification of characteristics and measurement methods). В стандарті зазначено які параметри є обов’язкові для визначення, які додатковими із зазначенням відповідних методів визначення (табл. 2.3). Функцію розподілу частинок за розмірами (гідродинамічний діаметр) вивчали за методом динамічного розсіювання світла (ДРС/DLS), що ґрунтується на процесі розсіяння світла на будь-якому мікрооб’єкті.

Таблиця 2.3 – Характеристики наносистем (дисперсій наночастинок) обов’язкові до визначення та характеризації

Характеристика	Одиниці	Метод визначення	Форма застосування	Відповідний документ
Середній розмір та розподілення за розміром	М (нм)	СЕМ	Порошок та колоїд	ISO 16700
		ПЕМ	Порошок та колоїд	ISO 10797
Дзета потенціал	В (мВ)	Електрофоретичне розсіювання світла	Колоїд	ISO 13099-2
Питома поверхня	$м^2$/кг	БЕТ	Порошок	ISO 9277, ISO 18757
Загальний вміст НЧ	кг/кг чи моль /моль	ІЗП-МС (мас-спектрометр з індуктивно-зв'язаною плазмою)	Порошок та колоїд	ISO 17294-1. ISO 17294-2
		Атомно-абсорбційний спектрометр (ААС)	Порошок та колоїд	ISO 11885

Таблиця 2.4 – Характеристики наносистем не обов’язкові до визначення та характеризації

Характе-ристика	Оди-ниці	Метод визначення	Форма застосування	Відповідний документ
Гідроди-намічний розмір	м	Аналіз розподілу частинок за розміром динамічного розсіювання світла	Колоїд	ISO 22412
		Аналіз відстеження частинок	Колоїд	ISO 19430
Концентрація НЧ	$кг^{-1}$	Мас-спектрометрія одночастинкової індуктивно пов’язаної плазми	Порошок та колоїд	ISO 19590

Для цього використовували лазерний кореляційний спектрометр Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Велика Британія), обладнаного гелій-неоновим лазером (λ= 632,8 нм). Метод ґрунтується на процесі розсіяння світла на будь-якому мікрооб’єкті. Лазерний кореляційний спектрометр, який використовують для досліджень, обладнаний корелятором (multi computing correlator type 7032 ce). Досліджувану суспензію в кількості 1 мл розташовували в циліндричній оптичній скляній кюветі діаметром 10 мм, яку вводили в термостатовану лунку лазерного кореляційного спектрометра. При цьому проводили серію із 5 вимірювань по 12-16 циклів у кожному. Середній гідродинамічний радіус розраховували, виходячи з автокореляційної функції інтенсивності світла, розсіяного на частинках.

Дзета-потенціал наночастинок у розчині (властивості поверхні) вимірювали методом електрофоретичного розсіювання світла, з використанням приладів Zeta Sizer Nano S, Zeta Sizer Nano ZS (Malvern) в об’ємі 1 мл при 25 °C. Дзета-потенціал розраховували за допомогою рівняння Генрі, виходячи із електрофоретичної рухомості частинок, визначеної на основі даних про

швидкість частинок у осцилюючому електричному полі напругою 150 В. При цьому значення функції Генрі приймали рівним 1,5 (наближення Смолуховського). Для розрахунків використовували стандартне програмне забезпечення Zetasizer Software 7.11.

Розмір, форму та самоорганізацію наночастинок у наносистемах досліджували методами просвічуючої (ПЕМ) та скануючої (СЕМ) електронної мікроскопії: скануючого електронного мікроскопу JEOL JSM-6510 LV (Леман, Франція) з енергодисперсійним аналізатором для хімічного аналізу зразків. Розмір площі сканування становив 1x1 мкм. Обробка отриманих спектрів здійснювалась за допомогою спеціалізованої програми Magallanes; та растровому мікроскопі РЭМ-106И. При визначенні розміру НЧ і побудови гістограм розподілу їх за розмірами вимірювалося не менше 300 частинок для кожного з отриманих в роботі зразків. Для розрахунку стандартного відхилення використовували розподіл Стьюдента.

Електронно-мікроскопічні дослідження зразків дисперсій колоїдного срібла, золота здійснювали з використанням трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ) JEOL JEM 200 CX.

Фазовий склад дисперсій срібла визначали за допомогою рентгенофазового аналізу. Дифрактограми висушених при T=273 K зразків нанометалів отримували на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 в монохроматичному Cu- Kα випромінюванні з довжиною хвилі I=1,54056 Å, дані оброблювали за допомогою програмного забезпечення «Match» (Версія 1.11) та відкритої бази (COD PDXL) та міжнародної бази (ICDD (PDF-2)) кристалографічних даних.

Визначення пористої структури та питомої поверхні металоксидних наноматеріалів проводили методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту на приладах Quantachrome Autosorb Nova 2200e (США) і Quantachrome®Autosorb (США).

Інфрачервоні спектри пропускання металоксидних наноматеріалів отримували на спектрометрі SPECORD‑M80 в області хвиль від 4000 см$^{-1}$ до

400 $см^{-1}$. Ідентифікацію хімічних зв'язків на спектрах виконували із використанням програмного забезпечення OMNIC. Величину водневого показника вихідних розчинів та одержаних золів вимірювали за допомогою pH-метру pH-150 МИ (відносна похибка вимірювання 0,5 %).

Ширину забороненої зони (ШЗЗ) обчислювали за спектрами поглинання (λ від 190 нм до 800 нм) водних суспензій досліджуваних металоксидних наноматеріалів із концентрацією 0,1 $г/дм^3$, що отримували на спектрофотометрах та Spectrophotometer UV/VIS 5800PC (Китай). Одержані оптичні залежності перетворювали у координати Тауца [95].

2.3.3 Методики квантово-хімічних розрахунків

Використовували кластерний підхід до опису термодинамічної вірогідності утворення кластерів срібла, який має на увазі пошук і моделювання найбільш енергетично стійких ізольованих нанокластерів в залежності від їх елементарного складу, розміру та симетрії. Такий підхід надзвичайно популярний завдяки своїй гнучкості і можливості використовувати стандартні методи молекулярної квантової хімії. Розрахунки здійснювались неемпіричним методом в програмі HyperChem. Для досліджень була обрана ТФЩ (DFT), що є використовуваним для квантово-хімічних підходів до вивчення багатоатомних систем с урахуванням електронної кореляції.

Візуалізація результатів здійснювалась у програмі GaussView. Розрахунки проводили в базисі LANL2DZ/ B3LYP (також було перевірено інші базиси). Всі розрахунки проводились у режимі повної оптимізації геометричного положення кожного атома досліджуваної системи. Для теоретичного розрахунку формування кластерів різної структури, було розраховано енергію Гіббса (ккал/моль (кДж/моль) $\Delta G = G_{продукти} - G_{реагенти.}$ [326].

Теоретичні дослідження реакційної здатності (окисно-відновлювальних характеристик) органічних сполук при використанні стабілізаторів – вторинних метаболітів рослинної сировини проводили на основі квантово-хімічних розрахунків за основними дескрипторами отриманих із енергетичних параметрів структур молекул (енергія вищої зайнятої молекулярної орбіталі ($E_{ВЗМО}$), енергія нижньої вакантної молекулярної орбіталі ($E_{НВМО}$) при використанні програми HyperChem і попередньо оптимізований за допомогою поля молекулярних сил MM+ із функціоналом MNDO.

Теоретичні дослідження адсорбції НЧ на поверхню оксид титану також проводилися в рамках теорії функціонала щільності (DFT) в градиентно-скоррегованому наближенні з функціоналом PBE. Елемент поверхні для рутилу становила (3x2). Для моделювання поверхні рутилу використовувалася тришарова комірка, що містить 9 атомних шарів; при цьому нижній залишався фіксованим з геометричними параметрами, відповідними об'ємній структурі рутилу, а геометричні параметри двох верхніх шарів, включаючи адсорбований кластер, оптимізували. Були використані різні базисні набори. Розрахунки характеристик рутилу проводилися в наближенні плоских хвиль (PW) в програмному пакеті Quantum-Espresso [327].

2.4 Визначення каталітичної активності наносиситем

У типовій каталітичній реакції в кюветі до водного модельного розчину полютанту (4, 2-нітрофенолу) (3 мл (0,1 ммоль/л) додавали 0,5 мл водного розчину $NaBH_4$ (2 М), а потім 1 мл водної суспензії попередньо одержаного наноматеріалу (колоїдний розчин НЧ). Після цього фіксували зміну спектрів на спектрофотометрі в діапазоні довжин хвиль 300–700 нм з необхідним інтервалом часу при температурі навколишнього середовища. Концентрація $NaBH_4$ була значно більшою в порівнянні з полютантом, щоб процес

розкладання можна було розглядати як реакцію псевдопершого порядку [337]. Методика є широко використовуваною для демонстрації каталітичної активності наноматеріалів і наведена у ряді праць [333-337].

2.5 Визначення фотокаталітичної активності наносистем

Для дослідження фотокаталітичної активності (ФКА) наносистем складу TiO_2/Me використовували відому методику та відповідні лабораторні установки УФ-опромінення різної конфігурації: статичного та проточного типу [338-340].

Суспензія досліджуваної системи знаходилась у скляному лабораторному стакані (реакторі) об'ємом 50 $см^3$ з перемішуванням різним способом (шейкер, магнітна мішалка). Безпосередньо над скляним стаканом знаходилось джерело ультрафіолетового випромінювання – ультрафіолетова лампа (УФ-лампа) і захисний екран, що слугував для захисту реактора із досліджуваною системою від сонячного світла. Як джерело опромінення були використані різні види опромінення: УФ-лампа з ефективним спектральним діапазоном λ=365 нм (18 Вт) та λ=217 нм (7 Вт). Для організації процесу проточного типу фотокаталіз здійснювали в УФ-реакторі типу Ecosoft (Ecosoft HR-60 УФ-опромінення (30 $мДж/см^2$).

ФКА зразків розраховували за формулою (2.2):

$$E_{еф} = [C_0 - C(_t)/C_0] \cdot 100\% = (A_0 - A_t / A_0) \times 100\% \qquad (2.2)$$

де A_0 – поглинання до опромінення, ум. од.;

A_t – поглинання через проміжок часу τ, ум. од.

2.6 Визначення антиоксидантної активності наносистем

Антиоксидантну (анти радикальну) активність наносиситем оцінювали як антирадикальну активність відносно модельної системи радикалу 1,1-дифеніл-2-пікрилгідразилу ДФПГ (DPPH) [341-345]. Метод із використанням ДФПГ демонструє загальну антирадикальну активність досліджуваної речовини.

Принцип методу полягає у вимірюванні інтенсивності забарвлення спиртового розчину даного стабільного радикалу до і після додавання досліджуваної речовини або суміші речовин. ДФПГ існує у вигляді стабільного вільного радикала внаслідок делокалізації неспареного електрона по всій молекулі. Делокалізація сприяє виникненню фіолетового забарвлення.

При додаванні до розчину ДФПГ, системи що може виступати донором атома водню, фіолетовий колір поступово зникає, а розчин набуває блідо-жовтого забарвлення (обумовленого наявністю пікрильної групи) внаслідок утворення гідразину ДФПГ-Н.

У типові реакції 1 мл різних концентрацій (0,1-10,0 мг/мл) Ме НЧ змішували з 1 мл свіжоодержаного розчину ДФПГ (1 мМ в метанолі) і ретельно перемішували. Потім розчин інкубували при кімнатній температурі в темряві протягом 30 хв. при 27 °С. Контрольним зразком слугував метанольний розчин ДФПГ (5 мл 0,1 мМ). Спектрофотометричне вимірювання проводили при хвилі $\lambda = 517$ нм. Результати порівнювали з активністю аскорбінової кислоти.

Активність поглинання вільних радикалів виражається як відсоток інгібування, який визначали за формулою (2.3):

$$\% \text{ Антирадикальна активність} = [(Аз - Ак)/Аз] \times 100 \qquad (2.3)$$

де Аз - поглинання зразка;

Ак - поглинання контролю (тільки розчин ДФПГ).

2.7 Визначення загального вмісту фенольних сполук та флаваноїдів в екстрактах продуктів перероблення рослинної сировини

Концентрацію фенольних сполук в екстракті визначали за спектрофотометричним методом Фоліна-Чокальтеу. До порції 100 мкл екстракту зразка (100 мг/мл) додавали 3,1 мл деіонізованої води. До цього додавали 0,2 мл реагенту Фоліна-Чокальтеу і витримували протягом 6 хвилин. Після цього додавали 0,6 мл 20% бікарбонату натрію та інкубували протягом 1 години при кімнатній температурі (КТ) (303 ± 1 К), щоб спостерігати утворення насиченого синього кольору. Моногідрат галової кислоти використовували як стандарт для калібрувальної кривої ($y = - 0,0032 + 0,0052x$, $r^2 = 0,99$). Всі кінцеві значення виражали у міліграмах еквівалента галової кислоти на 100 грам екстракту (мг ГКЕ/100 г).

В якості розчину порівняння використовують розчин, який складається з 20 мкл 70% метанолу, 1,58 мл води очищеної та 100 мкл реактиву Фоліна-Чокальтеу та 300 мкл розчину Na_2CO_3 в очищеній воді.

При загальному визначенні вмісту флавоноїдів 0,5 мл 100 мг/мл приготованого екстракту додавали до 0,1 мл 10% хлориду алюмінію, 0,1 мл 1 М ацетату калію та 4,3 мл дистильованої води. Це інкубували при Т близько 303 ± 1К протягом 30 хвилин, а потім вимірювали поглинання при 415 нм за допомогою ультрафіолетового спектрометра (спектрофотометр UV-5800PC, FRU, Китай). Остаточні значення виражали в міліграмах кверцетинового еквівалента на 100 грам екстракту (мг Кварц.Еквів./ 100г) ($y = 0,0048 + 0,0004x$, $r^2 = 0,99$).

Порівняння ефективності різних способів екстракції, розчинників з різним індексом полярності та індекси розчинності (log 10(X_RS) поліфенольних сполук визначених методом комп’ютерного моделювання COSMO-RS.

2.8 Мікробіологічні дослідження наносистем на наноматеріалів

Дослідження проводили з використанням наступних тест-мікроорганізмів: *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (*S. aureus*); *Escherichia coli* K12 NCTC 10538 (*E. coli*); *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 15442 (*P. aeruginosa*); *Candida albicans* ATCC 10231 (*C. albicans*). Використовували різні методи при проведенні мікробіологічних досліджень плазмохімічно одержаних наносистем [337]. Для визначення мікробіологічної активності (мінімальної інгібуючої та мінімальної бактерицидної концентрації) зразка для тест-мікроорганізмів використовували метод серійних розбавлень відповідності до наказу МОЗ України за № 167 від 05.04.2007 р [337]. Метод полягає у приготуванні ряду розведень досліджуваних наночастинок металів у рідкому поживному середовищі із внесенням в усі розведення тест-мікроорганізмів різних типів. Також при проведенні досліджень використовували метод дифузії в агар. Для цього в розплавлене та охолоджене поживне середовище контамінували суспензією тест мікроорганізму (1 х 10^6 КУО/$см^3$). По 15 $см^3$ контамінованого мікроорганізмами середовища розливали у чашки Петрі і залишали до застигання середовища. У товщі поживного середовища робили лунки і вносили в них по 0,1 $см^3$ випробуваних зразків. Посіви інкубували в термостаті протягом 24 - 48 годин за температури 35° С. Після закінчення інкубації заміряли діаметри зон відсутності росту навколо лунок. Одночасно із дослідними зразками в проведених експериментах також готували контрольні зразки.

Оптимальним методом визначення антимікробної активності розчинів з НЧ срібла виявився модифікований суспензійний метод, запропонований авторами [346]. Перевагою останнього у порівнянні із досліджуваними методом розведень та методом дифузії в агар є використання у якості розчинника дистильованої води, що мінімізує інактивацію НС. Кількість бактерій у вихідній суспензії при використанні суспензійного методу визначали за

оптичною густиною 620 нм, кювета довжиною 10 мм. Кількість клітин у вихідній суспензії становила від ($1,4 \times 10^7$) до ($6,0 \times 10^7$) КУО/см^3 для бактерій. Посіви тест-штамів бактерій інкубували за температури (37,0 ± 1,0) °С протягом 24 – 48 год. Тестові мікроорганізми вирощували на щільних поживних середовищах, після чого розводили до суспензії з необхідною концентрацією, використовуючи стерильну дистильовану воду. До випробуваного зразка додавали суспензію тест-мікроорганізму у об'ємі, який забезпечував інокулум 10^7 КУО/см^3. Тривалість експозиції складала 24 години в затемненому місці із стабільним температурним режимом (25 ^{0}С). Після закінчення терміну експозиції проводився висів зразків поверхневим методом по 0,8 см^3 на відповідне щільне живильне середовище. У якості контролю тест-штамів використовували суспензію із вмістом мікроорганізмів, щоб кількість мікроорганізмів в 1 см^3 становила від 50 до 150 КУО. Підрахунок кількості тест-мікроорганізмів, які вижили в дослідній суміші в кінці експозиції, здійснювали шляхом розрахунку середніх значень двох чашок кожного з розведень в перерахунку на 1,0 см^3.

Контрольні зразки аналізували у науково-дослідному центрі біобезпеки та екологічного контролю ресурсів АПК «Biosafety-Center» (м.Дніпро) та «ЕКОГІНТОКС» ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І. Медведя МОЗ України» (м.Київ).

Антимікробну активність косметичних складів оцінювали суспензійним методом. Загалом, до 950 мкл мікробних культур (*Staphylococcus aureus, Pseudomonas aeruginosa, Candida albicans, Proteus vulgaris, E. coli, Agrobacterium tumefaciens)*, додавали 50 мкл крему ($AgNO_3$, AgНЧ або крем, що містив лише воду). Потім витримували при 37 °С з досліджуваними тест-мікроорганізмами (зразок з 50 мкл води служили позитивним контролем). Через 24 години 100 мкл кожної обробки та контролю висівали на середовище. Наявні КУО у кожній пластині підраховували після інкубації протягом 24 годин. Всі експерименти проводились у чотирьох повторах.

2.9 Дослідження застосування наносистем у фотометричному методі колориметричного визначення полютантів агро- та харчової продукції

Для приготування стандартного розчину для колориметричного визначення концентрації меламіну одержували 20 мМ початкового розчину меламіну в дистильованій воді. Аліквоти розчину меламіну різної концентрації (50 мкл) додавали до 100 мкг/мл розчину НЧ, і суміш інкубували при кімнатній температурі (25 °С) протягом 20 хвилин. Після цього фіксували спектри поглинання в УФ-видимому діапазоні. Кількісне визначення меламіну в розчині ґрунтувалося на визначенні коефіцієнті поглинання (A_{540}нм/A_{400} нм). Виявлення та кількісне визначення меламіну в немодельних зразках проводили за допомогою стандартної кривої. Компоненти молока (такі як казеїн і жири) можуть перешкоджати виявленню меламіну за допомогою наночастинок, тому зразки молока обробляли перед аналізом для осадження білка та видалення жиру. Процедура обробки: у пробірку центрифуги відбирали 10 мл проби сирого молока. У зразок додавали 1,5 мл розчину тригідрату гексаціаноферату калію (II) (3,6% вод.) і перемішували протягом 1 хв. Потім додавали 1,5 мл розчину сульфату цинку (7,2% вод.) і перемішували протягом 1 хв. Потім суміш центрифугували протягом 5 хв. Прозорий супернатант відбирали в іншу пробірку і доводили до pH 8 за допомогою 1 М NaOH. Його фільтрували через фільтр 0,44 мкм і фільтрат використовували для колориметричного виявлення меламіну за допомогою наночастинок. Фільтрат зразка (400 мкл) змішували з розчином наночастинокз (600 мкл) та визначали спектри поглинання. Зразки молока з домішками виготовляли шляхом додавання основного розчину меламіну в різних концентраціях (0, 0,2, 0,4, 0,8, 1,6 мг/л) і екстрагували за описаною вище процедурою.

Межа виявлення (LOD) визначається рівнянням $LOD=3S_0/K$, де S_0 – стандартне відхилення холостих вимірювань (n=10), а K – нахил лінії калібрування.

Для дослідження колориметричного виявляння пестициду (тираму) 1 мл розчину тираму з різними концентраціями в діапазоні від 0,1 до 100 мкМ додавали до 9 мл AgНЧ (розрахунковій концентрації срібла ~ 50 мкг/мл) при кімнатній температурі. Дослідження здійснювали при pH 6,5. Суміші струшували протягом 15 хв і вимірювали спектри поглинання.

Моделювання оптичних властивостей біметалічних сполук здійснювали наступним способом. Для моделювання використовувався інструментарій MNPBEM MATLAB для моделювання наночастинок із використаня методу граничних елементів. Поверхні як внутрішньої, так і зовнішньої сфери були апроксимовані рівномірною тріангуляцією з використанням 256 вершин, що було досягнуто за допомогою функції «трисфери» інструментарію MNPBEM. Для порівняння з чистими (монометалічними) сферами НЧ ядро-оболонка також використовувалися наночастинки, побудовані з 256 вершин.

Найбільш широко використовувана характеристика продуктивність плазмонних датчиків полягає в здатності змінювати показники заломлення. Кількісно ця характеристика визначається як об'ємна чутливість. Для характеристики частинок з різною структурою було використано показник чутливості до об’ємного показника заломлення, що називають чутливістю. Чутливість розраховували за зміщенням піку, що спостерігається на перерізах екстинкції частинок у двох однорідних середовищах з різними показниками заломлення. Вимірювання або обчислення чутливості об’ємного показника заломлення (рів. 2.9) є зазвичай спрощеним показником при характеристиці плазмонних наносенсорів.

$$S = \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{n_2 - n_1} = \frac{\Delta\lambda}{\Delta n} \tag{2.9}$$

Де λm – довжина хвилі піку в середовищі m;

nm – показник заломлення середовищ m, n2 > n1. Показники заломлення використовували в безрозмірному вигляді (RIU).

Для розрахунку чутливості були обрані показники заломлення n_1 = 1,33 RIU та n_2 = 1,35 RIU. Значення n = 1,33 було обрано, оскільки хімічні та біосенсори в основному працюють у водному середовищі.

2.10 Математична обробка експериментальних даних

В процесі аналізу експериментальних даних використовували статистичну обробку результатів. При цьому визначали довірчу вірогідність вимірів:

$$P_D = P[a \le x_D \le b], \tag{2.10}$$

де x_D – довірчий інтервал.

Для перевірки достовірності експериментальних даних всі дослідження проводили мінімум три рази. Отримані результати оброблювали за допомогою програмного забезпечення Microsoft Office Excel.

Стандартне відхилення S і стандартну похибку S_m, що виражає відтворюваність методу, розраховували за формулами (2.10-2.11):

$$S = \sqrt{\frac{(\sum x_i)^2 - \left[(\sum \bar{x}_i)^2 / N\right]}{N-1}}, \tag{2.11}$$

$$S_m = \frac{S}{\sqrt{N}}, \tag{2.12}$$

де x_i – значення експериментальної величини;

$\bar{x}_i$ – середнє значення експериментальної величини;

N – кількість дослідів.

РОЗДІЛ 3
ПЛАЗМОХІМІЧНЕ ОДЕРЖАННЯ НАНОСИСТЕМ СРІБЛА ТА ХАРАКТЕРИСТИКА ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Проведений літературний огляд питання одержання нанодисперсій срібла та наноструктур на його основі свідчать, що з урахуванням сучасних вимог загальної «екологізації» до методів їх одержання, одним із перспективних способів формування є методи, що реалізуються плазмовими розрядами різної конфігурації на границі розподілу фаз газ-рідина. Як було продемонстровано, привабливість цих методів додатково обумовлена наявністю дуже розгалужених сфер практичного застосування нанодисперсій срібла та наноструктур на його основі (медична, косметична галузь, текстильне виробництво, виробництво пакувальних матеріалів тощо), серед яких значна кількість вимагає мінімальної кількості реагентів-відновників в одержаних системах.

Проте слід зазначити, що наразі процеси керованого формування нанодисперсій срібла та наноструктур на його основі плазмохімічними методами, а також вплив умов плазмохімічного одержання на їх фізико-хімічні властивості (характеристики) не достатньо вивчені, а систематизована інформація в вітчизняній та закордонній літературі майже відсутня.

Тому, для визначення наукових та фізико-хімічних основ керованого плазмохімічного одержання колоїдних розчинів нанодисперсій срібла та наноструктур на його основі початковим етапом роботи було проведення досліджень в напрямку визначення закономірностей їх формування з урахуванням даного типу плазмового розряду та визначення технологічно доцільних параметрів одержання, які визначають формування (зародження, зростання та агрегування) наноматеріалів і тим самим обумовлюють їх характеристики (форму, дисперсність, стабільність та інше) і, як наслідок, області подальшого практичного застосування.

3.1 Термодинамічний аналіз формування наночастинок срібла

На сьогодні значною кількістю вітчизняних та закордонних робіт [347-360] експериментально та теоретично встановлено, що процеси, які протікають у рідкому середовищі, що контактує з низькотемпературним розрядом плазми, відбуваються в нерівноважних умовах, що характеризуються високим рівнем енергії електронів, концентрацією заряджених і збуджених частинок, а також радикалів при низькій температурі газу. Узагальнюючи перелік хімічних реакцій, що беруть участь у хімічних перетвореннях у результаті плазмової обробки води, слід зазначити, що всі вони можуть бути представлені в такому вигляді, і залежить від типу плазми: реакції з: H_2O, OH, O, H, H_2, O_2; HO_2; H_2O_2; O_3; мономолекулярні реакції розпадання іонів H_3O^+; хімічні реакції для негативних іонів O_2^-, H^-, O^-, O_2^-; мономолекулярні реакції розпадання іонів O_2^-, H^-, O^-, O_2^- OH^-; реакції вивільнення електрона O_2^-, H^-, O^-, O_2^- OH^-; іон-іонна рекомбінація; процеси зіткнень електронів з малими складовими; хімічні реакції коливально-збуджених молекул H_2O; хімічні реакції, зв'язані з релаксацією коливальної енергії H_2O.

В ряді робіт [212, 312-314] наведено моделі та результати розрахунку зміни концентрації продуктів реакції рідкої фази $e_{aq,}$ H_2, O_2, H_2O_2, H_2O_3 і іонів O^-, H^+, OH^- у процесі обробки дистильованої води плазмовим розрядом даної конфігурації. В літературі [361-364] також присутні результати кількісного визначення формування перелічених сполук під дією розрядів плазми різної конфігурації (катодної та анодної плазми [365]), що істотно впливає на кількісний склад продуктів реакції у рідкій фазі.

Відомо, що коли між катодом і анодом окрім газової фази має місце шар рідини, представлена система містить провідник першого роду (метал), провідник другого роду (водний розчин) і змішаний провідник (газова фаза) і в момент включення електрохімічної системи, згідно з класифікацією Л.І. Антропова, такий розчин слід віднести до провідника другого роду –

водний розчин [96]. Відтак, значна кількість вчених [347-360, 212, 312-314] єдині у твердженні, що хімічні перетворення на межі розділу фаз вірогідно обумовлені комплексним фактором дії різних процесів: електрохімічним окисленням-відновленням; реакціями фотолізу, що ініціюються УФ-випромінюванням; потоком заряджених частинок із газової фази на поверхню рідкого середовища. Тому питання розмежування процесів, що визначають формування наночастинок металів є фундаментальним завданням, дослідженням якого займаються відомі закордонні колективи авторів.

Проте представляє науковий інтерес розглянути процеси, що також можливі в умовах дії над рідинного плазмового розряду анодного типу (занурений катод). Першочергово слід зазначити, що при наявності «зануреного катода», відповідно до електрохімічних процесів, що відбуваються на електродах, відновлення іонів срібла обумовлено відновленням іонів срібла на катоді відповідно до реакції: $Ag^{+} + e^{-} \rightarrow Ag^{0}$, $4AgNO_3 + 2H_2O \rightarrow 4Ag^{0} + O_2\uparrow + 4HNO_3$.

На підставі кінетичних даних відновлення іонів срібла в розчині (для розчину 3,0 ммоль/л) під дією розряду плазми здійснено порівняння з теоретично розрахованим виходом за струмом при електролізі на катоді. Аналіз отриманих даних свідчить, що кінетика формування наносрібла значно вища ніж та, що є можливою при електролізі на катоді та струму не достатньо, навіть якщо прийняти що він весь пішов на відновлення срібла. Тому очевидним є факт вкладу у процес відновленні й інших процесів на межі розподілу фаз (біфункціональний електрод), що обумовлено плазмовим розрядом анодного типу, що узгоджується з даними вітчизняних та закордонних вчених.

Що ж стосується вкладу інших процесів, то можна розглянути наступні твердження та гіпотези закордонних вчених. В ряді робіт експериментально встановлено, що при формуванні анодного типу плазми, до якої відноситься і досліджуваний в даній роботі розряд КНП, вторинні електрони від опромінення іонами на поверхні рідини розчиняються у воді утворюючи гідратовані електрони (аква-електрони/сольватовані $e_{(aq)}$).

Наразі прийнято вважати, що це одна фундаментальна частинка з одним негативним зарядом, не пов'язаним з жодною окремою молекулою; він складний тим, що навіть сьогодні, більше ніж через століття після того, як його вперше було відкрито та описано в аміаку, залишаються відкритими питання та наукові аргументи щодо його основної структури та того, як він взаємодіє з навколишнім розчинником і організовує навколо себе. Більше того, з потенціалом відновлення $E^o = –2,87$ В [298-300], це один з найпотужніших відновників, відомих у природі (хоча має короткий термін існування (~ нс до 300 мс) залежно від pH середовища). Таким чином він може реагувати з більшістю іонів металі. Також радикали OH•, що присутні в реакційному середовищі маючи стандартний окисно-відновний потенціал E_0 = -2,7 В (кисле середовище) і можуть окиснювати іони металів до вищого рівня ступеня окиснення (Ag_2^+) [366].

З робіт [212, 312-314] відомо, що окислювальні властивості в кислих розчинах в результаті обробки КНП проявляють також сполуки H_2O_2. Однак порівняння зміни концентрацій вище зазначених сполук і накопичення H_2O_2. в розчині на ранніх стадіях обробки дії розряду КНП (через 1-100 сек.) свідчить про умовно нижчу кінетику їх накопичення (5-11 хв). В той час як стадії формування кластерів срібла та їх зародків (період індукції та енуклеації) знаходяться в часовому інтервалі до 1 мс. Відтак в роботах [369-370] продемонстровано зародження кластерів до Ag_{13} діаметром 0,7 нм за ~0,59 та ~0,79 мс реакції.

Експериментально встановлено, що початкове значення pH розчинів прекурсору (Ag^+) становлять 6-7, а при плазмохімічній обробці значення її показника pH стрімко знижується до значень 2-3 од. Загальне зниження pH до кислих значень вірогідно обумовлено, як формуванням йонів NO^-_3, так і можливими реакціями (підкислення середовища за рахунок наявності азотної кислоти ($NO/NO_2/NO_3$ продукти процесу Біркеланда-Ейде) відповідно до реакцій 1-10) представленими в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 – Реакції у водному середовищі під дією розряду плазми [393]

№ п/п	Реакція	Константа
1	$e_{aq} + H^+ \rightarrow H$	$2{,}4 \times 10^{10}$ $M^{-1} \times c^{-1}$
2	$e_{aq} + H^+ \rightarrow OH^- + H_2$	$2{,}4 \times 10^{10}$ $M^{-1} \times c^{-1}$
3	$e_{aq} + H_2O \rightarrow H + OH^-$	10^3 c^{-1}
4	$e_{aq} + e_{aq} \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$6{,}0 \times 10^9$ $M^{-1} \times c^{-1}$
5	$e_{aq} + OH \rightarrow OH^-$	$2{,}8 \times 10^{10}$ $M^{-1} \times c^{-1}$
6	$e_{aq} + Ag^+ \rightarrow Ag$	$3{,}3 \times 10^{10}$ $M^{-1} \times c^{-1}$
7	$H + Ag^+ \rightarrow Ag + H^+$	$2{,}0 \times 10^{10}$ $M^{-1} \times c^{-1}$
8	$e_{aq} + NO_3^- \rightarrow NO_3^{2-}$	$9{,}2 \times 10^9$ $M^{-1} \times c^{-1}$
9	$H_2O + NO_3^{2-} \rightarrow NO_2\uparrow + 2OH^-$	$1{,}0 \times 10^5$ c^{-1}
10	$OH + NO_3^{2-} \rightarrow NO_3^-\uparrow + OH^-$	$3{,}3 \times 10^9$ $M^{-1} \times c^{-1}$
11	$H^+ + NO_3^{2-} \rightarrow OH^-\uparrow + NO_2$	$2{,}0 \times 10^{10}$ $M^{-1} \times c^{-1}$

З діаграми Пурбе (побудованої за рівняннями табл. 3.2) видно, що у кислому/нейтральному середовищі до pH=8 стабільним є Ag^+, тоді як область його стійкості зменшується зі збільшенням pH та потенціалу. У лужному розчині відбувається окиснення срібла з формуванням оксидів срібла.

Таблиця 3.2 – Реакції, що використовувались для розрахунку системи Ag-H_2O

№п/п	Реакція
1	$2Ag^+_{(aq)} + 2OH^{-(aq)} \rightarrow Ag_2O_{(тв)} + H_2O$
2	$Ag_2O_{(тв)} + 3H_2O(1) \rightarrow 2Ag(OH)_2^-{}_{(aq)} + 2H^+_{(aq)}$
3	$Ag_2O_{(тв)} + H_2O(1) \rightarrow 2AgO^+_{(aq)} + 2OH^-_{(aq)}$
4	$Ag_2O_{3(тв)} + 5H_2O(1) \rightarrow 2Ag(OH)_4^-{}_{(aq)} + 2H^+_{(aq)}$
5	$Ag_{(тв)} \rightarrow Ag^+_{(aq)} + e^-$
6	$Ag_{(тв)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow Ag(OH)_2^-{}_{(aq)} + e^-$
7	$2Ag_{(тв)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow Ag_2O_{(т)} + H_2O(1) + 2e^-$
8	$Ag_2O_{(тв)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow 2AgO_{(т)} + H_2O(1) + 2e^-$
9	$AgO_{(тв)} + 3H_2O(1) \rightarrow Ag(OH)_4^-{}_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} + e^-$
10	$2AgO_{(тв)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow Ag_2O_3(т) + H_2O(1) + 2e^-$
11	$Ag(OH)^-{}_{2\,(aq)} + 2OH^-_{(aq)} \rightarrow Ag(OH)_4^-{}_{(aq)} + 2e^-$
12	$Ag^+_{(aq)} + H_2O(l) \rightarrow AgO(т) + 2H^+_{(aq)} + e^-$
13	$2Ag^+_{(aq)} + 3H_2O(l) \rightarrow Ag_2O_{3(тв)} + 6H^+_{(aq)} + 4e^-$
14	$Ag^+_{(aq)} \rightarrow Ag^{2+}_{(aq)} + e^-$
15	$2Ag^{2+}_{(aq)} + H_2O(l) \rightarrow AgO^+_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} + e^-$

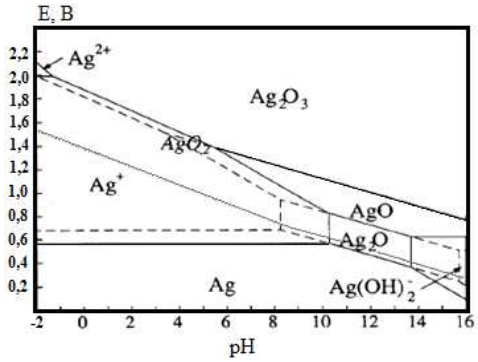


Рисунок 3.1 – Діаграма Пурбе для систем — $a_{Ag}= 10^{-4}$, – – – $a_{Ag}= 10^{-2}$

В таблиці 3.3 приведено результати розрахунків окисно-відновних потенціалів (E_0) та рівноважних констант (K_{eq}) реакцій Ag^+ з окисниками, що формуються в водному об'ємі (e_{aq} та радикалами $OH^{\cdot}$) за рівняннями (3.1):

$$\Delta G^0 = -n \times E^0 \times F, \qquad \begin{cases} aA + bB \rightarrow cC + dD, \\ K_{eq} = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}, \end{cases} \qquad \begin{cases} \Delta G^0 = -R \times T \times \ln(K_{eq}), \\ K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G^0}{R \times T}}, \end{cases} \qquad (3.1)$$

де ΔG_0, – стандартна вільна енергія Гіббса;
n – кількість електронів, перенесених в реакції відновлення;
E_0 – окисно-відновний потенціал,
F – константа Фарадея;
R – газова константа (8,314 10^3 кДж/моль×K);
T – температура (298 K);
a, b – кількість молей реагентів A і B;
c і d – кількість молей продуктів C і D відповідно.

Таблиця 3.33 – Результати розрахунку окисно-відновноного потенціалу (E_0) та константи рівноваги (K_{eq}) реакцій

	Реакція	Константа рівноваги K_{eq}, $M^{-1}\cdot c^{-1}$	Окисно-відновний потенціал, E_0 (В)
1	$Ag^+ + e_{aq}^- \rightarrow Ag^0$	$3{,}3\times10^{13}$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$	+0,799 В
2	$Ag^+ + OH \rightarrow Ag^{2+}$	$3{,}1\times10^{33}$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$	+1,98 В
3	$Ag^+ + H \rightarrow Ag^0 + H^+$	$2{,}2\times10^{10}$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$	–

Розраховані значення K_{eq} реакцій (табл. 3.3) свідчать, що термодинамічну можливість реакції відновлення $Ag^+ + e_{aq}^- \rightarrow Ag^0 (E^0(Ag_{aq}^+/Ag^0_{aq}) = -1{,}8$ В), що швидша, ніж в реакції окислення. І тому кінцевими продуктами цих реакцій можуть бути іони металів з нижчим ступенем окиснення або нейтральні атоми [371, 372]. Відтак аналіз отриманих даних свідчить про складність розмежування процесів в умовах надрідинного плазмового розряду та встановлення визначального процесу при відновленні наносрібла та, вірогідно, і інших благородних металів.

Як вже зазначалось вище, більшість джерел єдині у думці про присутність кластерної стадії при різних механізмах формуванні наночастинок срібла з утворенням кластерів різної структури: Ag_n^+ $Ag(H_2O)^{0,+1}$ та $Ag(H_2O)_2$ $^{0,+1}$[373-374]. Тому проаналізовано термодинаміку елементарних стадій формування кластерів Ag за різних умов (газова фаза, водне середовище) методом квантово-хімічних розрахунків (відповідно до методики наведеної у розділі 2).Сучасний розвиток теорії функціонала щільності пропонує успішний підхід до опису електронної структури і властивостей взаємодіє системи багатьох частинок, в тому числі і кластерів благородних металів [375, 376]. Для проведення різного роду квантово-хімічних розрахунків властивостей МК необхідно знати положення атомів в просторі (їх геометрію). Теоретичні дослідження на різних рівнях теорії структурних і електронних властивостей нейтральних МК срібла проведені в роботах [377-379, 380-386]. Попередньо було виконано розрахунки рівноважної структури та властивостей срібно-водно-нейтральних, катіонних та аніонних кластерів $Ag_n(H_2O)_m$, n = 1−6; m = 1−8. Враховуючи, що наразі для опису механізму формування критичного зародка металевої наночастинки в розчині існує кілька підходів, які є взаємно суперечливими [382], а саме – формування зародка за класичним дифузійним механізмом (досягнення критичної концентрації речовини миттєва нуклеація) та ступеневе формування зародка нової фази шляхом поступового незворотного приєднання атомів або іонів металів до зростаючого кластера (безперервна або пролонгована нуклеація), то було проаналізованотермодинамічні особливості зародження

нової фази з точок зору класичної теорії нуклеації (КТН) та альтернативного підходу – ступеневого утворення зародка. Розрахунки здійснювали з вище зазначеним припущенням формування кластерів срібла до форми тетраметрів (існування яких теоретично та експериментально доведено в ряді робіт [380-386, 367] в тому числі і при радіолізі) двома шляхами: в результаті взаємодії атомів Ag^0 з іонами Ag^+ (ступеневий механізм) та атомів Ag^0 (класичний механізм- (асоціація атомів) [382, 383].

Результати розрахунків формування кластерів різної структури представлено на рис. 3.2-3.3 [384].

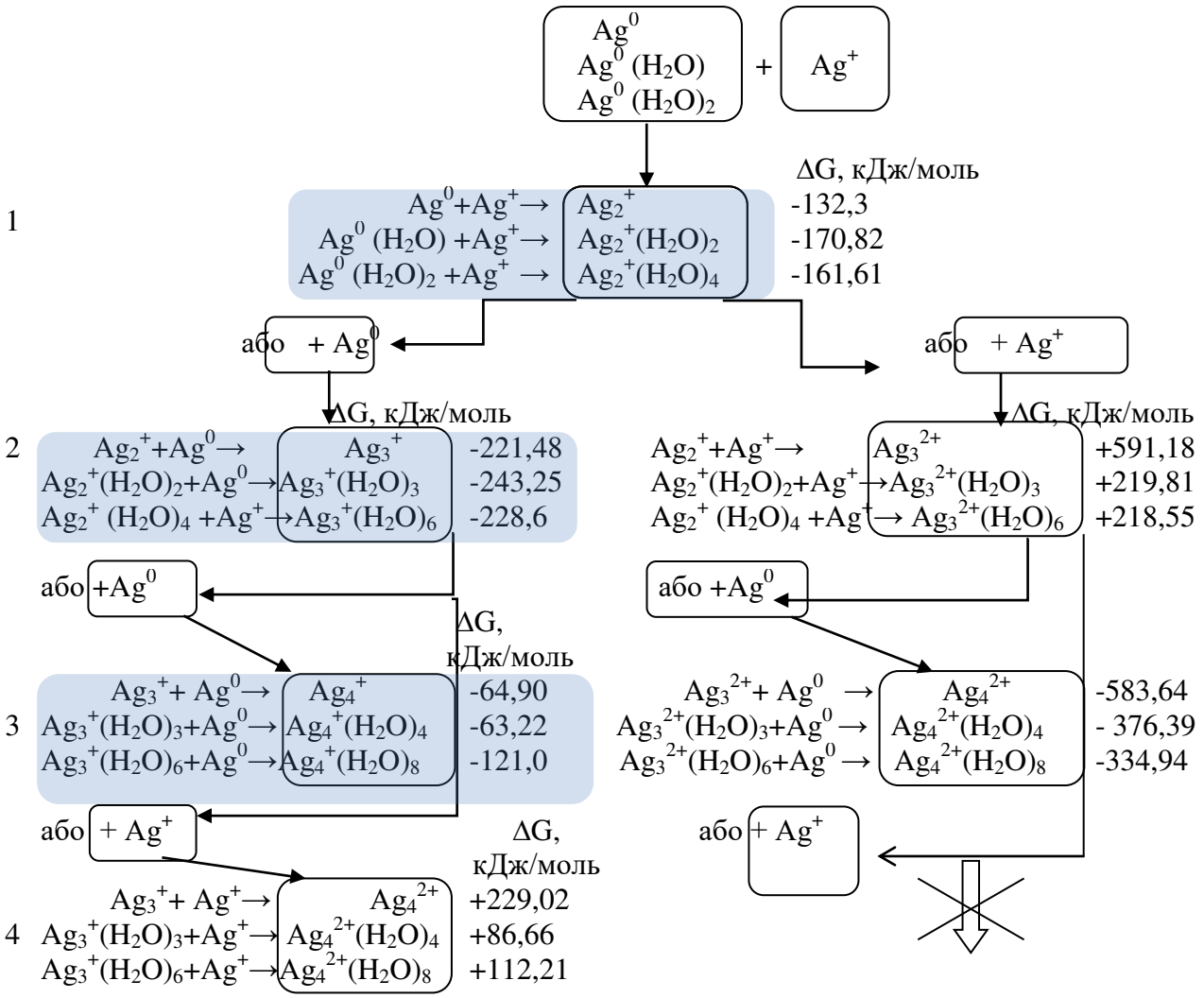


Рисунок 3.2 – Схематичне зображення та розраховані значення енергії Гіббса росту кластерів Ag_n ((n) 2-4)) для первинної взаємодії Ag^0 і Ag^+ (ступеневий механізм)

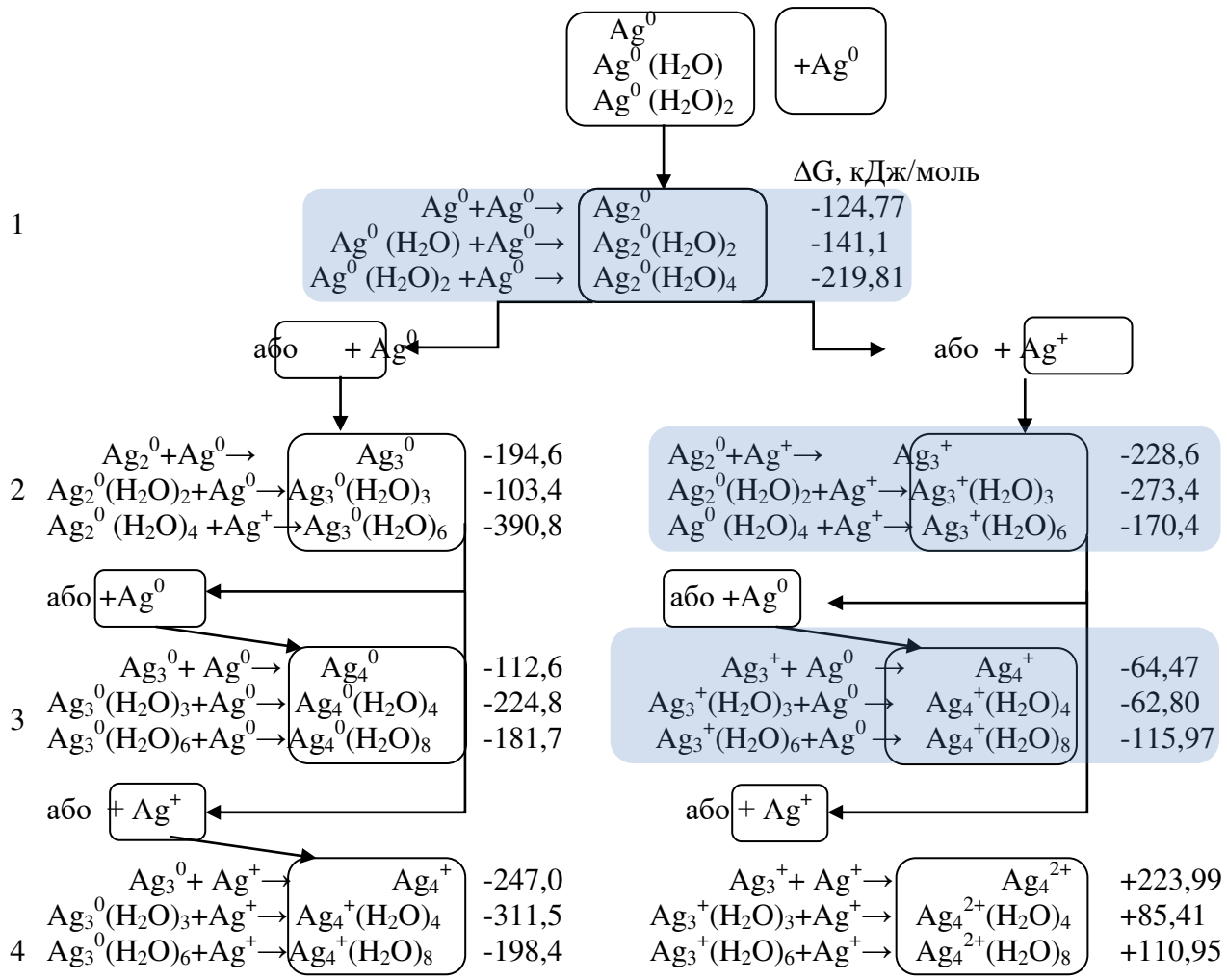


Рисунок 3.3 – Схематичне зображення та розраховані значення енергії Гіббса росту кластерів Ag_n ((n) 2-4)) для первинної взаємодії Ag^0 і Ag^0 (класичний механізм - асоціація атомів)

Розрахунки показали, що атом Ag^0 має меншу енергію, а отже, і більш високу стабільність, ніж іон Ag^+. Після перетворення іонів Ag^+ в атоми Ag^0 шляхом адсорбції електронів атоми Ag можуть зв'язуватись з іншим іоном Ag^+ або атомом Ag^0, утворюючи заряджені димери Ag_2^+ або нейтральні Ag_2^0, які, очевидно, є лінійними з приблизно однаковою стабільністю за тих самих умов (довжини зв'язків Ag_2^+ і Ag_2^0 для газової фази становила 2,65 і 2,48 Å; у водній фазі 2,69 і 2,58 Å, відповідно; довжини зв'язку Ag-Ag і Ag-O для $Ag_2(H_2O)_2^+$ становили 2,70 і 2,23 Å, тоді як для $Ag_2(H_2O)_2$ вони становили 2,57 і 2,35 Å. Як

видно з одержаних розрахункових даних, значення енергії Гіббса при формуванні нейтрального (Ag_2^0) або позитивно зарядженого димеру (Ag_2^+) є дуже близьким. Проте формування позитивно зарядженого димеру (Ag_2^+) є більш вірогідним (-132,3 кДж/моль)). Додавання третього Ag^+ або Ag^0 до димерів Ag_2^+ або Ag_2^0 послідовно утворювало рівносторонні або рівнобедрені трикутні структури тримерів Ag_3^{2+} або Ag_3 відповідно. Додавання Ag^+ або Ag^0 до Ag_2 або Ag_2^+ утворювало Ag_3^+ (рівносторонній трикутник). У газовій фазі Ag_3^{2+} і Ag_3^+ утворювали рівносторонні трикутні структури, причому кожен атом/іон був зв'язаний з двома атомами/іонами на однакових відстанях 3,01 і 2,61 Å відповідно. Довжина зв'язку Ag-Ag та Ag-O для $Ag_3(H_2O)_3^{2+}$ становила 2,79 та 2,18 Å, а для $Ag_3(H_2O)_3^+$ – 2,58 та 2,24 Å відповідно; і $Ag_3(H_2O)_3^{2+}$, і $Ag_3(H_2O)_3^+$ утворювали рівносторонні трикутні структури. Різниця стабільності в тримері за розрахованими даними є більш значимою при різних механізмах формування кластера: заряджений тример, Ag_3^+, є значно стабільнішим, ніж його нейтральний аналог (ΔG (Ag_3^+)>(ΔG (Ag_3^0). Крім того, загальний позитивний заряд тримера не може перевищувати значення +1 (тому конфігурація Ag_3^{2+} є термодинамічно несприятливою). При формуванні тетраметрів термодинамічно сприятливим є формування різних видів кластерів. Під час розрахунків встановлено, що ромбовидна структура Ag_4^+ у газовій та водній фазах та $Ag_4^+(H_2O)_4$ була більш стабільною. Для Ag_4^+, залежно від початкових координат, кінцеві координати були різними, тоді як Ag_4^{2+} завжди утворював тетраедр з довжиною зв'язку Ag-Ag 2,83 Å. Аналогічно, Ag_4^0 завжди утворював не ромбовидну структуру незалежно від початкової структури. Результати показують, що $Ag_4(H_2O)_4^{2+}$ є приблизно тетраедричним з відстанями Ag-Ag і Ag-O відповідно 2,78 і 2,24 Å. Загалом спостерігається наступна залежність збільшення стабільності кластерів в ряду тетрамерів: $Ag_4^{2+}<Ag_4^0<Ag_4^+$.

Важливим висновком є виявлений факт (рис. 3.2-3.3), що в результаті оцінки термодинамічні параметри можливих реакцій, що призводять до утворення кластера Ag_4^+, який можна вважати є проміжним у процесі

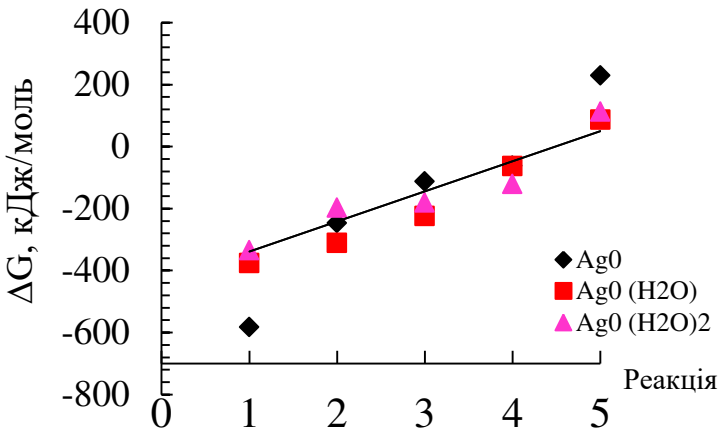
енуклеації, саме його формування є найбільш ймовірним як за класичним (асоціація атомів), так і за ступеневим (приєднання катіона до незарядженого кластеру Ag_n^0 з подальшим відновленням зарядженого поліатомного катіона Ag_{n+1}^+) механізмами. Водночас, порівняння значень ΔG для аналогічних стадій вказує на вищу ймовірність асоціації Ag_n^0 з катіоном срібла. Одержані розрахунки узгоджуються з даними інших вітчизняних науковців [382]. Розрахунки для кластерів, більших за тетрамери не здіснювали через складність у виборі кількості можливих варіацій початкових структур та обмеженості можливості розрахунків.

Одержані розрахунки свідчать, що заряд, розміщений у НЧ, є ключовим фактором, що визначає вибірковість між різними шляхами утворення НЧ, оскільки срібні кластери можуть утримувати певну кількість електронів і протонів, що врівноважують один одного за різних умов і структур. Таким чином, густина заряду кластерів обумовлює контроль між нейтральними і зарядженими видами сполук. Такі дані є логічними, оскільки відомим є факт, що, якщо не відбувається відновлення іонів металів, то зростання НЧ неможливе. Однак, частково позитивно заряджені кластери є термодинамічно сприятливими і можуть служити «насінням» для подальшого зростання. Таким чином, концентрація відновника є визначаючою у контролі відносних концентрацій Ag^0 та Ag^+ іонів і, отже, шляхів росту НЧ.

Різницю в одержаних значеннях ΔG між газофазним та гідратованим кластерами, видно на рис. 3.2-3.3. Розрахунки свідчать, що значення вільної енергії для кластерів однакових розмірів і різних ступенів окислення змінюється від газової фази до того, коли вони зв’язуються з лігандами води. Кластери з вищими ступенями окислення, такі як Ag_3^{2+} і Ag_4^{3+}, стають більш стабільними, коли вони зв’язані з лігандами. В той час як стабільність Ag_3 і Ag_4 істотно не підвищується у водному середовищі. Цей результат означає, що кластери Ag_3^{2+} і Ag_4^{3+}, які діють як електрофіли, не мають електронів і є значно нестабільними відносно відповідних кластерів з нижчими ступенями окислення. Важливим є висновок, що гідратовані види срібла були більш

стабільними, ніж відповідні види кластерів в газовій фазі. Заряджені кластери були більш стабільними в присутності водних лігандів, які діють як донори електронів для іонів/атомів срібла. Цей ефект проявляється в довжині зв'язку Ag-O в катіонних кластерах, які скорочуються в нейтральних кластерах.

Для узагальнення одержаних розрахованих даних енергію Гіббса формування кластерів було представлено тільки термодинамічно можливі реакції (рис. 3.4). Відтак, додавання Ag^+ до кластера срібла є більш вірогідним, ніж асоціація незаряджених частинок. Враховуючи значно вищу концентрацію іонів срібла порівняно з атомами срібла, цей факт може свідчити про перевагу ступінчастого механізму зародження наночастинок металів у реальних розчинах. Підсумовуючи одержані вище результати найбільш вірогідним шляхом формування НЧ срібла є: $Ag^0+Ag^+ \rightarrow Ag_2^+ + Ag^0 \rightarrow Ag_3^+ + Ag^0 \rightarrow Ag_4^+$. Досліджувана послідовність реакцій розглядалася нами як початкова стадія утворення критичного зародку срібла. Важливим є висновок, що кінетично стабільні заряджені кластери утворюються на ранніх стадіях росту. За відсутності сильного відновника буде недостатньо Ag^0 і, отже, більше катіонів Ag^+ буде агрегувати для утворення заряджених кластерів.



1	$Ag_3^{2+}+Ag^0 \rightarrow Ag_4^{2+}$
2	$Ag_4^0+Ag^+ \rightarrow Ag_4^+$
3	$Ag_3^0+Ag^0 \rightarrow Ag_4^0$
4	$Ag_3^+ + Ag^0 \rightarrow Ag_4^+$
5	$Ag_3^+ + Ag^+ \rightarrow Ag_4^{2+}$

Рисунок 3.4 – Термодинаміка елементарних стадій формування кластера Ag_4 (значення енергії Гіббса формування кластерів) за ступеневим (Ag^0 і Ag^+ і за класичним (асоціація двох атомів Ag^0)

Загалом, формування кластерів Ag різної структури та їх роль при рості НЧС детально розглядається і є предметом сучасних досліджень у світі [380-387], проти досі залишається об'єктом досліджень через складність практичного дослідження.

Кінцевим результатом утворення і взаємодії кластерів та/або іонів Ag^+ є формування металевих наночасточок срібла. Термодинамічний потенціал формування наночасток срібла $\Delta G^0_{f(\text{AgНЧ})}$ у водному середовищі є одним з основних параметрів для оцінки фізико-хімічної поведінки наночасток срібла. Аналіз літературних даних [388-393] свідчить про розбіжності щодо підходу до розрахунків $\Delta G^0_{f(\text{AgНЧ})}$ у водному середовищі.

Представляло науковий та практичний інтерес дослідити термодинамічні та в подальшому кінетичні закономірності формування наночасток срібла. Вільну енергію Гіббса утворення наночасток срібла було розраховано трьома різними способами [390, 391,393, 397]. Розрахункові дані значення енергії Гіббса формування наночасток срібла в водних представлено на рис. 3.5.

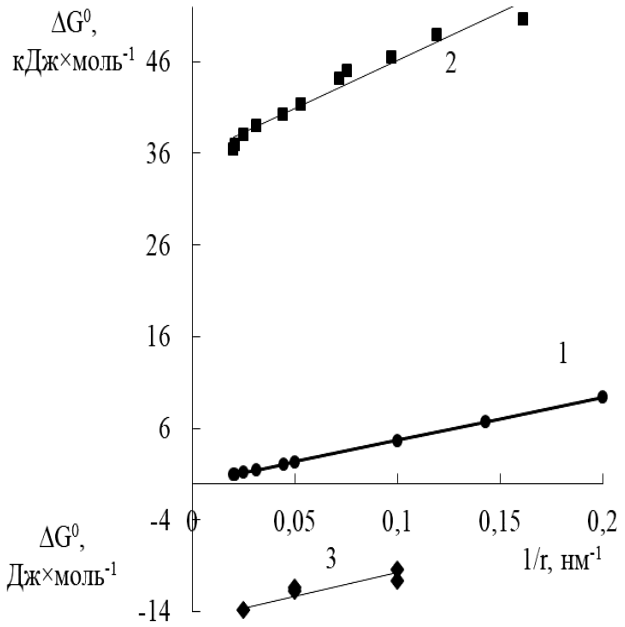


Рисунок 3.5 – Розраховані значення енергії Гіббса ($\Delta G^0_{f(\text{AgНЧ})}$) формування НЧС різними способами: із використанням рівняння Томсона-Гіббса (1), Нернста (2) та рівноважної константи окисно-відновних реакцій (3)

Отримані дані узгоджуються з літературними даними та свідчать про те, що значення вільної енергії Гіббса утворення наночасток залежно від розміру можуть мати або додатне, або від'ємне значення. Проте, отримані дані показують спільну закономірність: вільна енергія Гіббса утворення наночасток в водних розчинах збільшується при зменшенні розміру часток срібла.

Можна підсумувати, що комплекс отриманих даних (рис. 3.4; 3.5) є теоретично розрахованим і тому визначає лише термодинамічну вірогідність та механізм формування різних за розміром, наночасток за прийнятих «ідеальних» умов (температури, форми часток тощо). Тому наступним етапом досліджень було експериментальне дослідження закономірностей формування наночастинок срібла у водному середовищі під дією плазмового розряду катодного типу.

3.2 Одержання нанодисперсій срібла без застосування стабілізаторів та характеристика їх фізико-хімічних властивостей

Необхідність керованого (чи контрольованого) синтезу наночастинок з заданими властивостями, яка зумовлена сильним впливом розмірів, форм і структур металічних наночастинок та їх агрегатів на властивості утворюваних ними наносистем вимагає розуміння залежностей між параметрами синтезу наночастинок та характеристиками отримуваних наноматеріалів (розмір, полідисперсність та стабільність) [398]. Відомо, що одними з основних параметрів, що впливають на формування НЧС та визначають їх характеристики (розмір, форма, моно дисперсність та стабільність) при традиційних хімічних методах синтезу наносистем є концентрації прекурсору і реагента-відновника у реакційному середовищі (їх співвідношення), тип стабілізатора-відновника, тривалість процесу формування дисперсії наночастинок срібла та параметри методу синтезу (pH, температура тощо).

Враховуючи вище зазначене, на першому етапі досліджень встановлено основні закономірності формування наносистем срібла, а також вплив основних параметрів досліджуваного методу синтезу на формування та розмірні характеристики наночастинок срібла. Відповідно до методики наведеної в п. 2.2 для першочергового інструментального підтвердження утворення наночастинок срібла у водних дисперсіях використовували УФ-спектроскопію. Особливість оптичних властивостей плазмонних нанометалів до яких належить і наночастинки срібла, обумовлена явищем лінії поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР) і дозволяє проводити спектрофотометричне дослідження процесів їх формування. У світовій та вітчизняній літературі [311-313, 160-163, 15] сталим є твердження, що максимум смуги ЛППР НЧС розміром 20-50 нм спостерігається в межах ~380-420 нм. Положення, інтенсивність та форма смуги плазмонного поглинання залежать від розмірів, форми наночастинок, дисперсності, ступеня агрегації та ін.

На рис. 3.6 наведено спектри колоїдних розчинів НЧС одержаних при різних початкових концентраціях Ag^+ (0,3-3,0 ммоль/л), зміна рівноважної концентрації Ag^+ в оброблюваному розчині та їх розрахована монодисперсність (Q-фактор) залежно від тривалості дії розряду плазми на вихідний розчин [399].

Зі спектрів видно, що в досліджуваному діапазоні початкових концентрацій розчинів прекурсору та часових інтервалах впливу плазми на водні розчини результатом є формування наносистеми, а саме наночастинок срібла. Характерною ознакою наночастинки срібла, є наявність вираженого одного максимуму поглинання на лінії ППР ($\lambda_{макс}$) в діапазоні 390 – 440 нм. Відповідно до загальновідомих положень [311-313, 160-163, 15], максимум в цьому діапазоні відповідає НЧ срібла сферичної та псевдосферичної форми. Одночасно якісним підтвердженням одержання наночастинок срібла в розчинах є забарвлення розчинів у кольори різної інтенсивності, що свідчить про утворення колоїдів срібла.

Сукупний аналіз одержаних залежностей дозволив зробити ряд висновків, щодо закономірностей плазмохімічного формування НЧС.

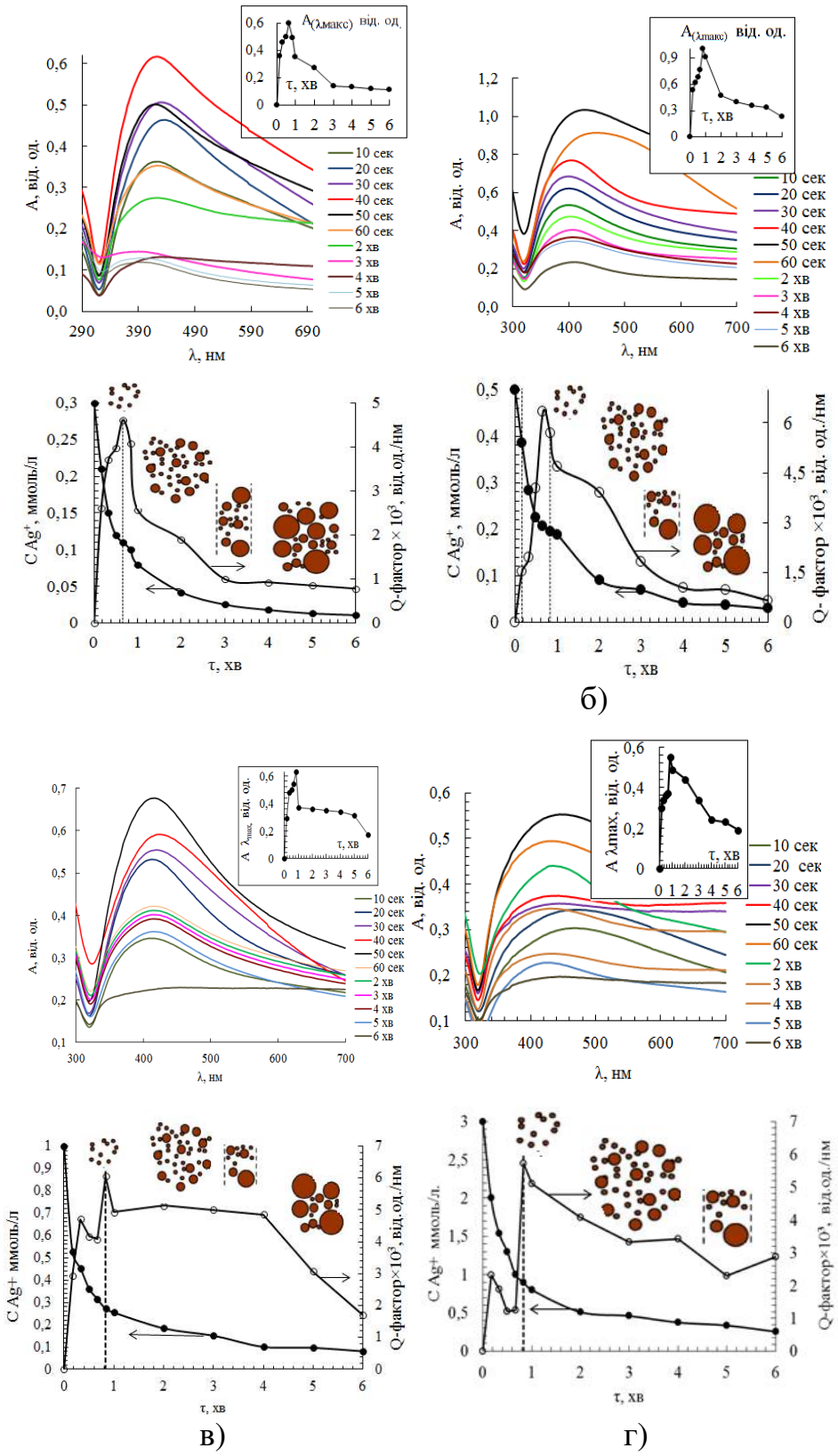
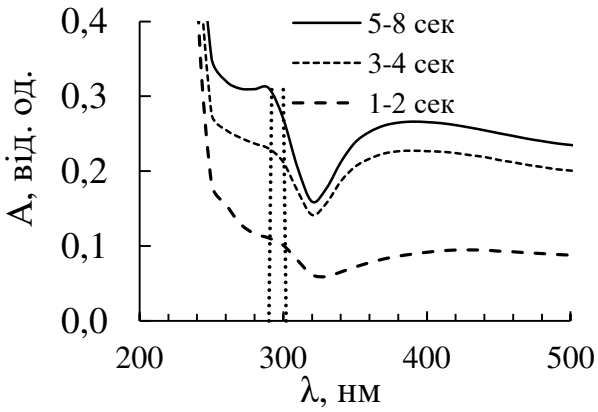


Рисунок 3.6 – Спектри, зміна рівноважної концентрації Ag^{+} та Q-фактор залежно від тривалості синтезу на вихідний розчин при різних початкових концентраціях прекурсору Ag^{+} ммоль/л: 0,3 (а), 0,5 (б) (а) 1,0 ммоль/л; (б) 3,0 ммоль/л

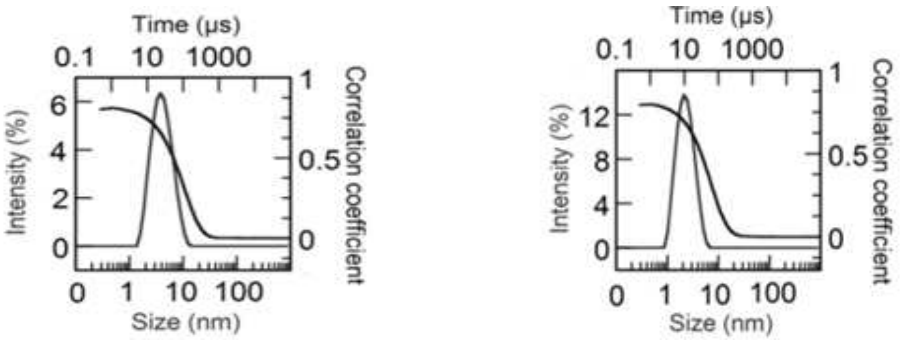
Відтак, відповідно до закону Бугера-Ламберта-Бера оптична густина у досліджуваних колоїдних розчинах при різних початкових концентраціях Ag^+ (0,3–3,0 ммоль/л) після завершення процесу формування НЧС мала б відрізнятись (приблизно пропорційно) оскільки відповідно до даних через 6 хв. обробки 95-98% іонів Ag^+ вже відновлено. Проте цього не спостерігалось і значення оптичної густини для всіх досліджуваних концентрацій становить ~A=0,6-1,0. Це може бути пояснено переважно відхиленнями від закону і доцільності використання спектрів надалі лише для первинної оцінки формування НЧС за піком ЛППР та приблизної оцінки показника моно дисперсності, розмірності.Загалом характер одержаних залежностей свідчить про характерну процесам формування НЧС стадію росту наночастинок після швидкої часткової/повної нуклеації [400].

Слід зазначити, що на спектрах вже через 10-20 сек. обробки явно присутній виражений пік ЛППР характерний сформованих НЧС. Також на одержаних спектрах видно наявність піків при довжині хвиль ЛППР λ=292-302 нм. Автори робіт [401, 402] при одержанні НЧС під дією УФ-випромінювання інтерпретують ці піки як дрібні наночастинки срібла (менше 2-5 нм) або їх хімічні сполуки. За загальними даним сукупна тривалість стадії кластероутворення становить 0,5 мс – 10 мсек [368-380]. Питання формування кластерів срібла в водних розчинах різної структури на разі досліджується і не є однозначним, проте чисельні публікації та наведені нами квантово-хімічні розрахунки вірогідних «маршрутів» їх формування свідчать, що саме вони передують формуванню НЧ срібла в умовах плазмохімічного синтезу.

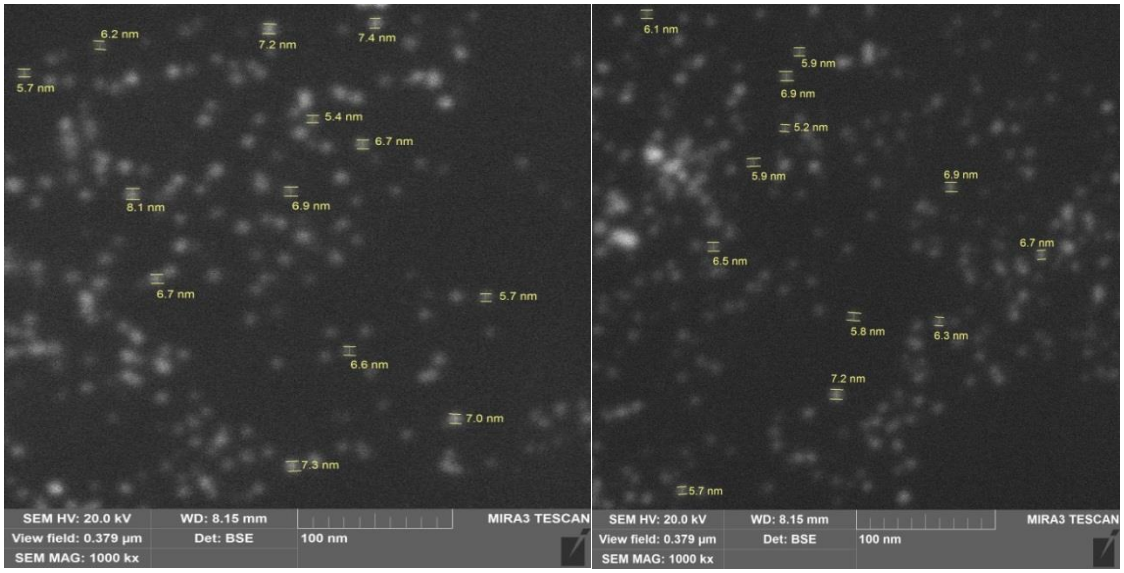
Було проаналізовано додатково більш ранню стадію формування НЧ в умовах плазмової обробки (рис. 3.7). Першочергове дослідження одержаних спектрів пізля плазмової обробки (через 1-8 сек.) одержаних для вихідної концентрації 3,0 ммоль/л (рис. 3.7) свідчить про явну присутність піку при λ=292-302 нм вже через 1-2 сек дії розряду плазми, інтенсивність якого більший ніж при характерному піку ЛППР (λ=400 нм) і явно спостерігається його зростання при збільшенні тривалості обробки до ~8 сек.



а)



б)



в)

Рисунок 3.7 – Типові спектри одержаних колоїдних розчинів НЧС залежно від тривалості обробки розрядом плазми 1-8 сек. (а), розподіл частинок за розміром у розчині через 1-8 сек обробки КНП (3,0 ммоль/л $AgNO_3$) та зображення СЕМ (3-4 сек; 5-8 сек)

Дослідження розмірних характеристик (розподілення за розміром) одержаних розчинів НЧС в різний період часу (1-8 сек) методом динамічного світлорозсіювання (ДСР) (рис. 3.7 б) підтверджує зазначене вище припущення про відповідність піків ППР при λ=292-302 нм наночасткам розміром до ~2-5 нм (до 10 нм) та одночасний ріст більш крупних НЧ з характериним піком при λ=400 нм при збільшенні часу.

Як видно з наведених даних, рис 3.7 діаметр НЧС становить до ~2-5 (до 10 нм) є середнім значенням сформованих НЧ через 6 сек обробки. Проте на кривій присутні і наночастинки більшого розміру ~17 нм вже на 8 сек обробки. Найбільш вірогідно в період 2-8 сек. відбувається ріст маленьких НЧ шляхом їх агрегації. Важливим є те, що для всіх досліджуваних розчинів аналіз зміни рівноважної концентрації Ag^+ від тривалості дії розряду плазми характерним є загальне зниження вмісту Ag^+. Це свідчить проте, що формування НЧ спостерігається продовж всього часу обробки розчину розрядом плазми і не спостерігається їх розчинення. Проте видно, що після 1 хв обробки інтенсивність відновлення Ag^+ до Ag^0 нижче у порівнянні із попереднім періодом (до 1 хвилини). Таке явище вірогідно обумовлено деяким інгібуванням процесу росту НЧ через підкислення середовища за рахунок наявності азотної кислоти ($NO/NO_2/NO_3$ продукти процесу Біркеланда-Ейде) відповідно до реакцій 1-10 табл. 3.1 (рис. 3.8).

Відповідно до р-й 1-11 генерування іонів H^+ (H_3O^+) під впливом позитивних іонів на границі розподілу плазма-рідина вимагає часу і відбувається в два етапи відповідно моделі, запропонованій [401-403]. Відповідно до останньої, іони сольватованих електронів в воді утворюються раніше, ніж іони H^+. Це призводить до великої кількості генерованих сольватованих електронів, які швидко реагують з молекулами води відповідно до реакції 3 (табл. 3.1) або іони NO_3^-нижче границі плазма-рідина відповідно до реакції 8 (табл. 3.1). Далі, іони NO_3^{2-} також реагують з водою з утворенням іонів OH відповідно до реакції 9 (табл. 3.4). Загальна кількість генерованих іонів H^+ перевищує загальну кількість сольватованих електронів, що

утворюються за період впливу розряду. Тому більшість генерованих іонів H^+ розчиняються в об'ємі рідині після нейтралізації залишком сольватованих іонів ОН-електронів, що утворюються в результаті реакцій 2 – 5 та 9 – 11. Це призводить до зниження pH. Більшість сольватованих електронів швидко захоплюються іонами Ag^+ в розчинах $AgNO_3$ через високий окисно-відновний потенціал Ag^+/Ag (+0,799 В). Це призводить до утворення наночастинок срібла. Тим часом утворені іони H^+ розподіляються у розчині, що призводить до зниження pH.

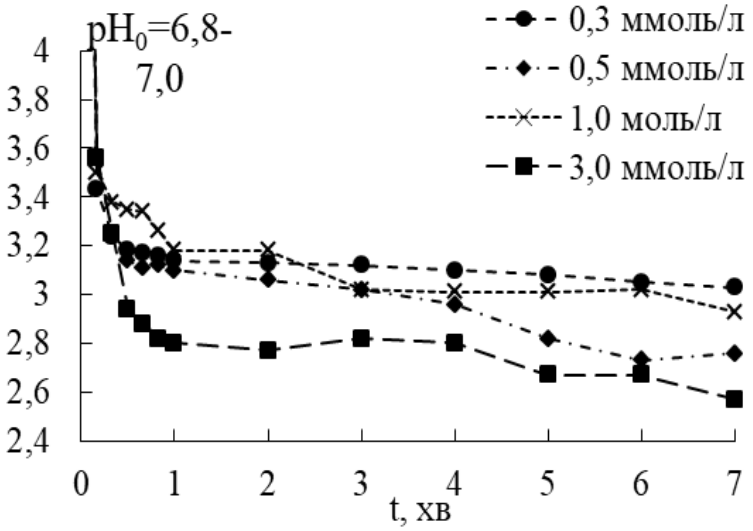


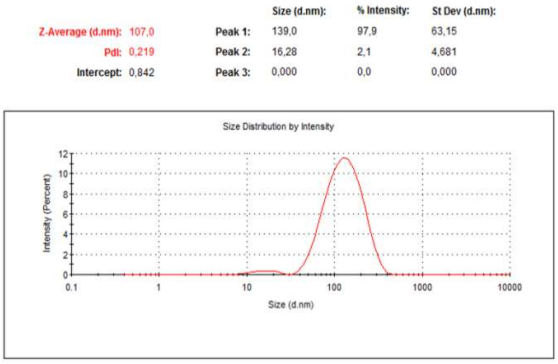
Рисунок 3.8 – Залежність зміни pH під час формування НЧ плазмовим способом при різних початкових концентраціях іонів срібла в розчині та можливі реакції при в водному середовищі під дією розряду плазми [403]

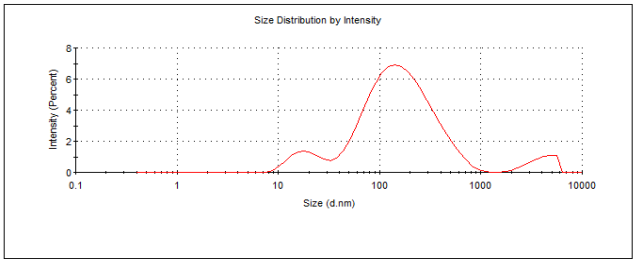
Експериментальні дані зміни pH оброблюваного розчину від тривалості обробки (рис. 3.8) свідчать, що в результаті обробки загальне значення після обробки становить 2,3-2,5 і найбільш інтенсивне зниження спостерігається в початковий період до 1 хв. Аналіз одержаних спектрів розчинів НЧС для всіх досліджуваних концентрацій в період від 10 сек до 40-60 сек. свідчить, що по мірі відновлення Ag^+ - іонів в реакційному середовищі спостерігається поступове збільшення інтенсивності оптичної густини зони поверхневого

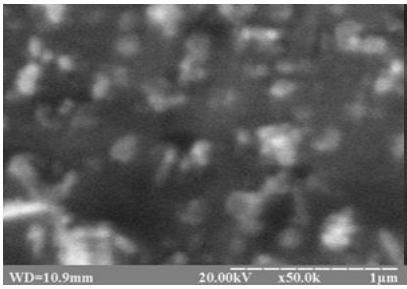
плазмонного резонансу, що свідчить про поступове збільшення концентрації утворених НЧ в розчині, і досягає певного максимального значення. Дані розрахованих значень Q-фактора (рис. 3.6) свідчать, що в цей період збільшується і монодисперсність систем. Подальша плазмова обробка розчину після максимального значення оптичної густини в період від 40 сек-1хв. до 6 хв. сприяє поступовому зниженню інтенсивності поглинання ЛППР при одночасному збереженні поступового зниження рівноважної концентрації Ag^+ в розчині. Зменшення інтенсивності ППР, як правило, пов'язують або зі зміною розміру частинок, або їх морфологію [311-313, 160-163, 15].Подібне явище, може бути обумовлено рядом процесів та/або їх сукупністю: над швидким ростом наночастинок після стадії нуклеації, частковим формуванням оксиду срібла (допування) поверхні утворених НЧ, утворенням агрегатів наночастинок, що як правило проявляється на спектрі у вигляді розширення піку в довгохвильовій області [311-313, 160-163, 15].

Враховуючи відсутність збільшення рівноважної концентрації Ag^+ в оброблюваних розчинах (рис. 3.6), можна зробити висновок, що зниження інтенсивності оптичної густини після 1 хв обробки не пов'язане з розчиненням утворених НЧ, а обумовлене повільним ростом та процесами агрегації НЧ через відсутність стабілізатора. Процес росту НЧ та їх агрегації в проміжок часу від 2 до 6 хвилин також підтверджується за фактом асиметризації піку поглинання поверхневого плазмонного резонансу в довгохвильовій по відношенню до максимуму області і по зменшенню значень розрахованого Q – фактора в цей період, який, як відомо, є кількісним показником монодисперсності систем за експериментальними даними.

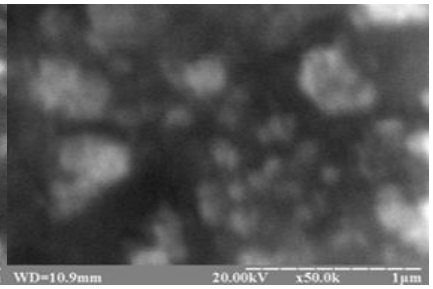
Додатково факт агрегації утворюваних НЧ по завершенню дії розряду плазми встановлено за результатами визначення розміру частинок методом динамічного світлорозсіювання (рис. 3.9) у комплексі з даними скануючої електронної мікроскопії (СЕМ).



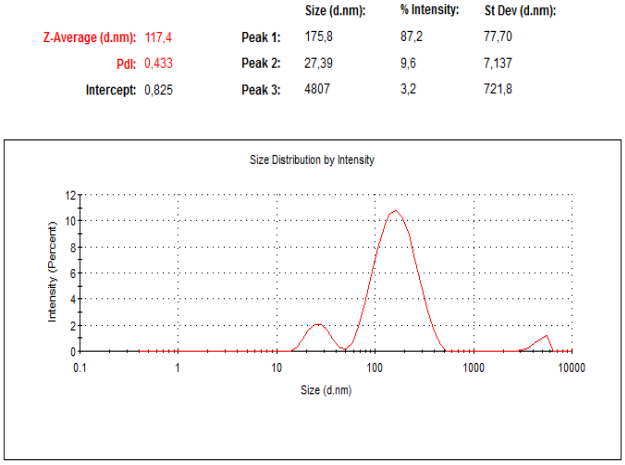


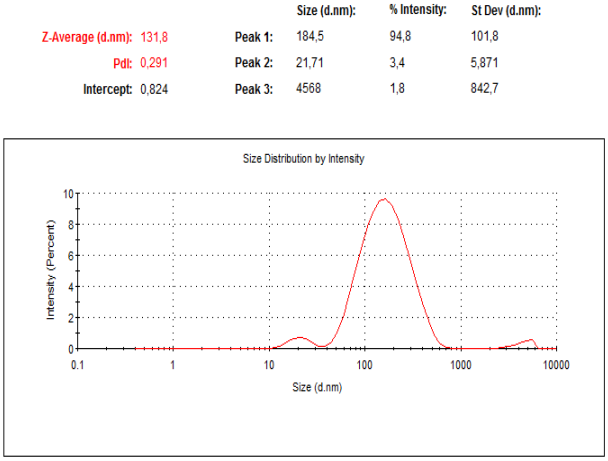


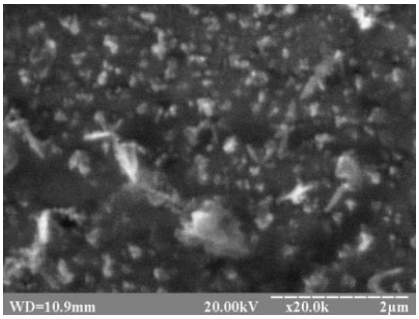
а)



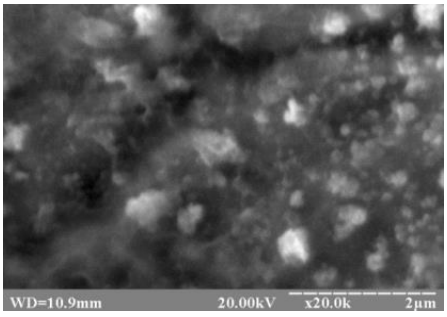
б)







в)



г)

а) 0,3 ммоль/л, б) 0,5 ммоль/л, в) 1,0 ммоль/л, г) 3,0 ммоль/л.

Рисунок 3.9 – Розподіл НЧС за розміром за методом ДСР та відповідні результати мікроскопного аналізу зображення СЕМ (порошку) через 6 хвилин плазмової обробки

В одержаних колоїдних розчинах за даними розподілу НЧ за розміром для всіх досліджуваних концентрацій характерним є присутність двох піків: маленьких НЧ з розміром до 30 нм та загрегованих НЧ порядка до 150 нм. На знімках СЕМ (висушених зразків) для тих самих одержаних зразків чітко відстежується наявність сформованих окремих дрібних НЧ та крупних агрегатів за рахунок злипання частинок малого розміру. Згідно класичної теорії кристалізації кінцевий розмір частинки залежить головним чином від співвідношення швидкостей стадій нуклеації та росту [399]. Повільна нуклеація приводить до малої кількості ядер, які можуть рости і досягати значних розмірів. Навпаки, якщо ж нуклеація швидка, то формується велике число ядер і кінцевий розмір частинки з великою ймовірністю буде переважно малим. Відтак, за отриманими даними кінетичних залежностей зміни спектрів від дії розряду (рис. 3.6) при плазмохімічному формуванні НЧ характерна швидка нуклеація та повільна стадія росту НЧ, що створює всі передумови формування НЧ малого розміру.

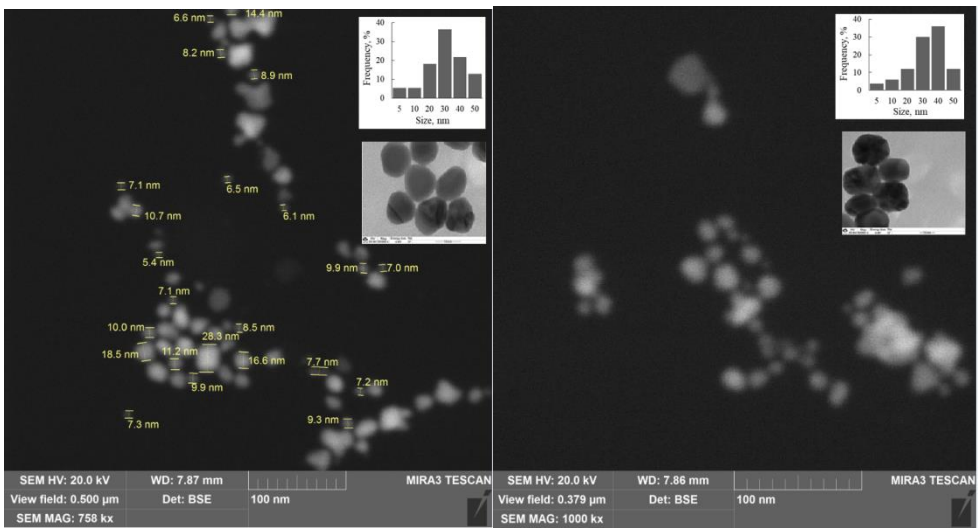
Тому, враховуючи, що на другій стадії росту НЧ спостерігається їх агрегація (вірогідно через відсутність у реакційному середовищі стабілізуючого реагенту), середній розмір наночастинок та індекс полідисперсності срібла було досліджено у момент максимального значення оптичної густини ППР та значеннях розрахованої монодисперсності, що є різним (40 сек-1 хв. після обробки) для різних вихідних концентрацій (0,3-3,0 ммоль/л). Результати досліджень наведено на рис. 3.10.

Експериментально отримані дані щодо середнього розміру утворених НЧ срібла та розподілення частинок за розміром в колоїдній системі свідчать, що середній діаметр утворених під дією плазмового розряду наночасток дорівнює в діапазоні 32,5÷60,1 нм і збільшується при підвищенні початкової концентрації прекурсору Ag^+ в оброблюваному розчині. Також отримані методом ДСР дані узгоджуються з результатами фотометричних досліджень на яких спостерігається загальна тенденція розширення одержаних спектрів (та зниження Q-фактора) при підвищенні вихідної концентрації Ag^+. Проте

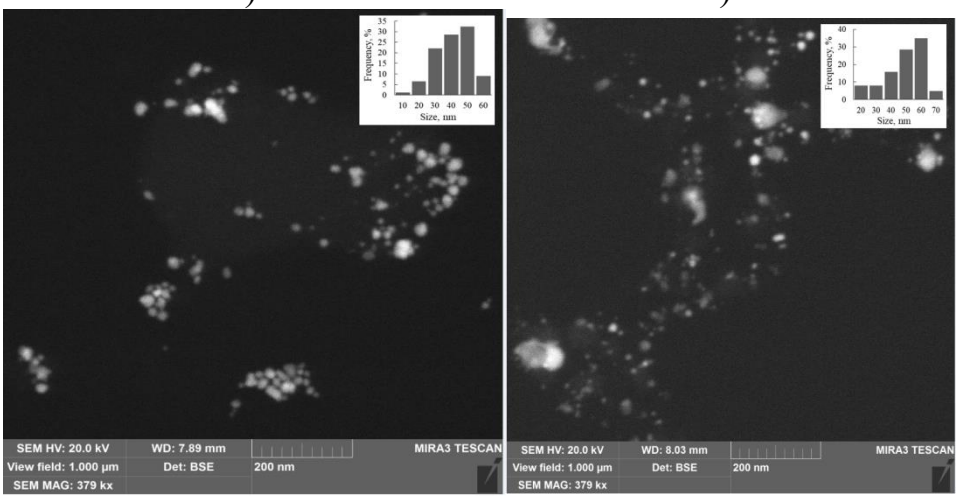
загальне положення теорії формування НЧ срібла свідчать, що вихідна концентрація прекурсору не має впливати на середній розмір утворюваних НЧ срібла. Отримана закономірність у нашому випадку збільшення середнього розміру НЧ наряду з майже повним відновленням Ag^+ обумовлена швидкими процесами агрегації малих за розміром утворюваних НЧ. В ряді нещодавніх закордонних праць при синтезі без стабілізаторів та при їх використанні також отримано такі ж закономірності [405-406], що як і в нашому випадку обумовлено виключно агрегацією НЧ. Відомо, що властивості нанодисперсій срібла визначають на ряду із розмірами і форма наночастинок. Піки на одержаних спектрах при λ=400-420 нм були першочерговим свідченням формування сферичних та псевдосферичних НЧС за формою. Додатково для підтвердження цього факту та виключення формування оболонок та часткових «островків» оксидів на поверхні досліджено морфологію плазмохімічно одержаних наночастинок срібла (рис. 3.10) метолом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) (для зразків одержаних 40 сек-1 хв. після обробки).

Таким чином, загальним висновком є, що зі збільшенням концентрації прекурсору спостерігається збільшення середнього розміру та поступове збільшення кількості наночастинок. Імовірно, що обидва явища відбудуться одночасно через збільшення кількості ядер срібла у вихідному розчині (що надходить від відновлення Ag^+ з більш високими концентраціями).

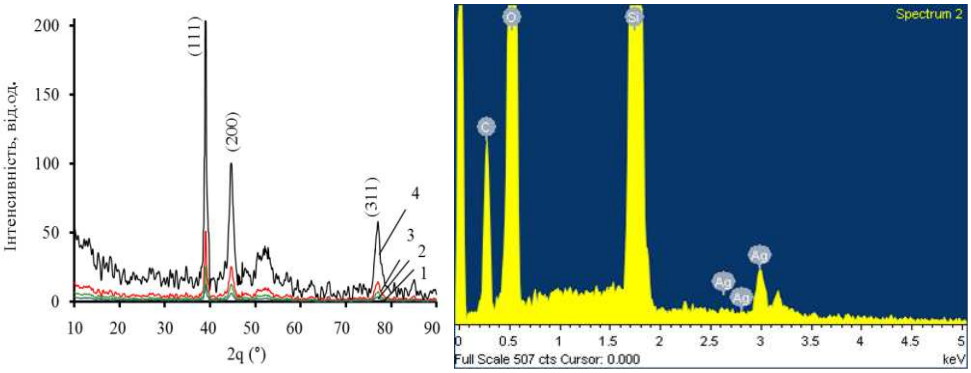
Результати досліджень із застосуванням просвічуючої мікроскопії (рис. 3.10) свідчать, що зразки НЧС одержані до ~1 хвилини дії розряду плазми мають переважно сферичну та псевдо сферичну форму, цілісну структуру, без формування оксидної плівки, агломератів чи інших дефектів. Фазовий склад одержаних зразків металевих дисперсій срібла було також досліджено рентгеноструктурним аналізом та елементним аналізом (рис. 3.10) (рентгенограма наночастинок срібла сухого залишку одержаних дисперсій). Відтак на рентгенограмі присутні три інтенсивні піки при значеннях 2Θ: 38,1, 44,9, 77,5° можна віднести до площин гранецентрованої кубічної гратки срібла по точках (111), (200), (311).



а) б)



в) г)



д) е)

Рисунок 3.10 – Розподілення за розміром НЧ при різній початковій концентрації іонів срібла в розчині (40 сек./1 хв. синтезу): а) 0,3 ммоль/л, б) 0,5 ммоль/л, в) 1,0 ммоль/л, г) 3,0 ммоль/л (зображення ПЕМ/СЕМ Ag^+ : 0,3 ммоль/л, 1,0 ммоль/л), рентгенограма наночастинок срібла сухого залишку одержаних дисперсій (д) та елементний аналіз колоїдного розчину срібла (е)

Інтенсивність піків свідчить про високий ступінь кристалічності наночастинок срібла. Висока кристалічність AgНЧ також підтверджується даними електронно-дифракційного зображення з яскравими круглими кільцями, що відповідають площинам (111), (200), (220), (311) та дифракційними піками з відповідними (111), (200), (220), (311) площини решітки в профілі рентгеноструктурного аналізу. Елементний аналіз (ЕДС) свідчить, що ваговий відсоток елемента Ag становить до ~ 98,80%, а зразок містить невеликі сліди домішок (метеріал підкладки), знову вказуючи, що отриманий продукт у системі є металевими НЧ Ag [407].

З метою встановлення кількісних характеристик процесу формування наночастинок були вивчені кінетичні закономірності перебігу реакції. Визначення кінетичних параметрів процесу проводили по зменшенню концентрації прекурсору-Ag^+ під час обробки розчину надрідинним плазмовим розрядом.

Доцільність визначення за швидкістю зменшення концентрації іонної форми Ag^+ в об'ємі розчину в ході реакції обумовлено визначеним вище фактом росту НЧ Ag в інтервал часу від 10 сек до 6 хв. і відсутності прямої закономірності концентрації НЧ від оптичної густини.

Формування наночастинок срібла шляхом відновлення Ag^+-іонів відновниками описується законом швидкості (рівн. 3.2):

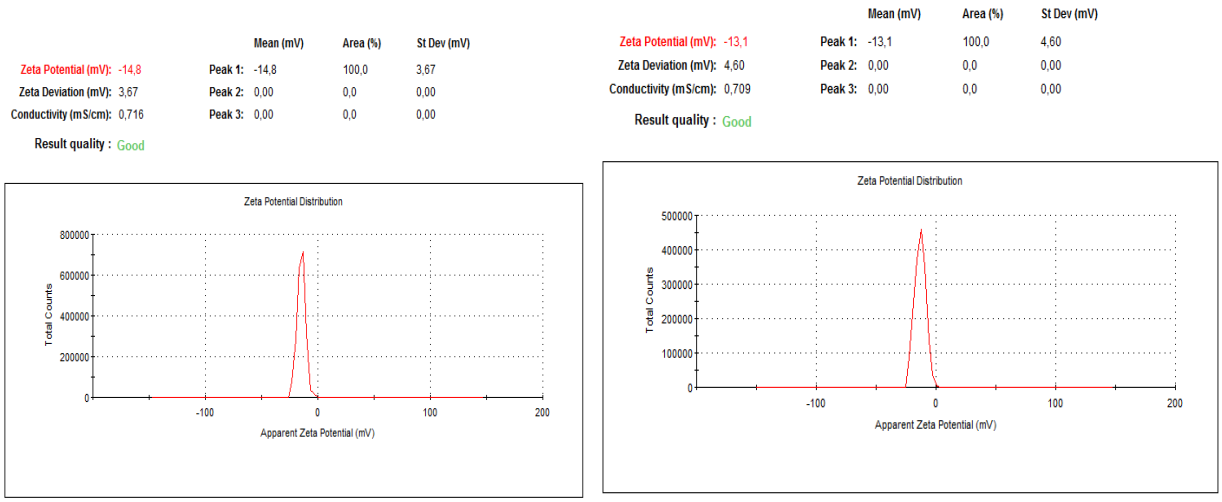
$$v = \frac{dc(Ag^0)}{dt} \quad ; \; v = \frac{dc(Ag^0)}{dt} = kc(Ag^+) \tag{3.2}$$

де c (Ag^0) – концентрація наночастинок срібла через проміжок часу t $C_{(окисника)} >> C(Ag^+)$.

де k – уявна константа швидкості реакції; c (Ag^+) t – концентрація іонів арґентуму в момент часу t.

Таким чином, вище одержані залежності зміни рівноважної концентрації іонів арґентуму залежно від тривалості дії розряду плазми були оброблені у відповідних координатах C, ln (C), 1/C, $1/C^2=f(\tau)$, що характеризують нульовий, перший, другий та третій порядок реакції. За отриманими експериментальними даними значення константи швидкості плазмохімічного формування (росту) наночастинок срібла є реакцією першого порядку та константа швидкості становить ~0,41-0,44 $хв^{-1}$ (R^2=0,98). З комплексу приведених вище даних можна підсумувати, що вірогідно синтез НЧС за допомогою плазмово-рідинних розрядів є стадійним і базується на відновленні іонів металів Me^{n+} на катоді з утворенням атомів металів, кластерів різної структури перед їх зростанням до наноструктур за доповненою (вплив кластерів та комплексів) [399] моделлю ЛаМера.

Як відомо, при зберіганні дисперсних систем НЧ можливі різни зміни їх морфології та фазового стану в наслідок процесів агрегації, окиснення поверхні, розчинення або їх сукупності. Кількісним параметром, що характеризує стабільність частинок в розчині, може служити величина ξ-потенціалу. Згідно [43], при абсолютних значеннях ξ-потенціалу, менше ніж 30 мВ, наноструктури виявляються нестійкими до агрегації. Чим більше значення цього параметра, тим відповідно стабільніше утворюються наночастинки. Встановлено, що для плазмохімічно одержаних дисперсій срібла ζ-потенціал становить - 13,8 ÷ -14,0 мВ (рис. 3.11) залежно від початкових концентрацій іонів срібла в розчині. За даними видно, що одержані дані свідчать, що плазмохімічно одержані дисперсії срібла є не стабільними у часі та схильні до агрегації. Тип заряду на поверхні стабілізованих частинок визначається виключно зовнішнім шаром стабілізатора.Відомо, що швидкість агрегації НЧ у розчині, за рівних умов, залежить від їх розміру [404-408] Попередні дослідження показали суттєву різницю середнього розміру НЧ залежно від тривалості дії розряду плазми. Враховуючи цей факт було досліджено зміни спектрів поглинання дисперсій срібла при зберіганні для одержаних дисперсій через ~1 та 5 хв для різних концентрацій Ag^+.



а) б)

Рисунок 3.11 – Дзета-потенціал плазмохімічно одержаних Ag НЧ у водному розчині при різних початкових концентраціях іонів срібла в розчині а) 0,3 ммоль/л; б) 3,0 ммоль/л.

Встановлено, що для всіх досліджуваних розчинів НЧ спостерігається зниження оптичної густини при зберіганні. Аналіз літературних даних [405, 408] свідчить, що зменшення інтенсивності поглинання без формування піків в довгохвильовій зоні спектра при зберіганні як стабілізованих, так і «вільних» НЧ, обумовлено послідовними та/або одночасними явищами окиснення і розчинення НЧ та/або їх агрегації. Відомо, що швидкість розчинення Ag НЧ залежить від pH. Відтак, швидкість розчинення НЧ пропорційне $[H^+]$ і збільшується в кислих середовищ pH (pH=4) в порівнянні із лужними. Відповідно до даних наведених на рис. 3.10 значення pH плазмохімічно одержаних золів є кислим і становить 2,8-3,2. В ряді літературних джерел присвячених дослідженню впливу pH на агрегацію та розчинення НЧ показано, що в кислих середовищах превалюють процеси агрегація НЧ та їх розчинення [406-408].

Для визначення процесів, що мають місце при зберіганні плазмохімічно синтезованих НЧ досліджено розмір НЧ після 24 год зберігання комплексом методів: спектроскопія, метод ДСР та рентгеноструктурний аналіз осаду (рис. 3.12).

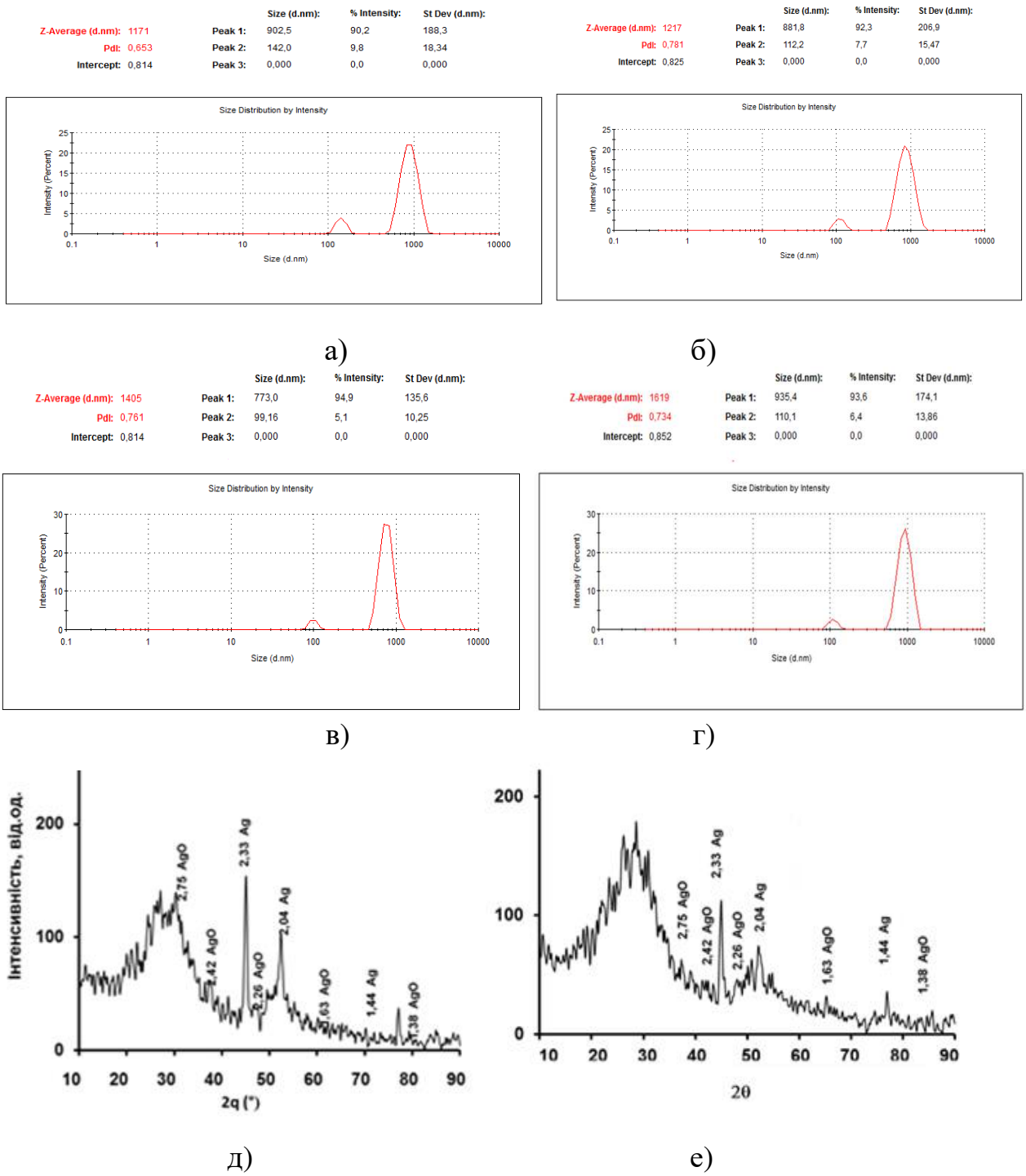


Рисунок 3.12 – Розподіл частинок наночастинок срібла одержаних при різних початкових концентраціях іонів срібла в розчині після зберігання 24 год а) 0,3 ммоль/л, б) 0,5 ммоль/л. в) 0,3 ммоль/л, г) 0,5 ммоль/л; рентгеноструктурний аналіз твердої фази після зберігання для різних концентрацій Ag^+ (0,3 (д) -3,0 (е ммоль/л)

Встановлено, що для всіх досліджуваних розчинів НЧ спостерігається зниження оптичної густини при зберіганні без формування піків в довгохвильовій зоні спектра при зберіганні НЧ, що обумовлено послідовними та/або одночасними явищами окиснення і розчинення НЧ та/або їх агрегації. Висунуте припущення агрегації НЧ при зберіганні колоїдних розчинів, що характеризується зменшенням інтенсивності поглинання на спектрах при збереженні підтверджено даними розподілу НЧ за розміром. За результатами видно, що при збереженні НЧ середній розмір часток збільшується до 1100-1600 нм. Крім того, як і в попередніх дослідженнях фіксується два піки порядка 110-150 нм та з агреговані порядка 800-900 нм. Результати рентгеноструктурного аналізу сухої фази наночастинок після зберігання представлено на рис. 3.12. Аналіз фазового складу дисперсій срібла одержаних для різних концентрацій Ag^+ (0,3-3,0 ммоль/л) після зберігання протягом 24 годин (рис. 3.12) свідчить про формування структур оксидної плівки на поверхні НЧ срібла структури Ag_xO_y ($Ag_2O/AgO(Ag_4O_4)$. Рентгенівська дифракція показує інтенсивний пік при θ°: 27,94°, що відповідає (111) Ag_2O. Спектри також показують два малі піки дифракції при 2θ = 32,56° (202) і 46,17° (132) разом з дифракційними піками металічного Ag. Ці піки характеризують наявність AgO у зразку (International Center for Diffraction Data (JCPDS № 84-1108) міжнародний центр дифракційних даних). Низька інтенсивність піків, що спостерігаються для Ag_2O/AgO, свідчать, що зразки здебільшого містить наночастинки Ag з включеннями/частковими вкрапленнями Ag_2O/AgO.

Крім того, низький рівень значення pH та високий вміст розчиненого кисню (реакційні умови водного середовища під дію плазми) є додатковим фактором до утворення часткового оксидного шару на поверхні НЧ під час зберігання [408]. В результаті окислення на поверхні Ag НЧ утворюється включення/або шар оксиду (Ag_xO). В свою чергу Ag_xO розчиняється, вивільняючи Ag^+ в розчин, поки AgO не розчиниться. Після повного розчинення шару AgO можливе подальше окислення металевого Ag до Ag_2O, і розчинення Ag НЧ триватиме. До того ж за наявності води поверхня Ag_2O

покрита поверхневими гідроксильними групами (Ag–OH), які проходять протонацію при кислому pH ($Ag–OH_2^{+21}$) [393-397]. Протонація має тенденцію до ослаблення та розриву поверхневих зв'язків Ag–O, що призводить до більшого вивільнення Ag^+ у розчин при кислому, ніж при нейтральному pH [403-408]. Не зважаючи на часткове формування оксидної плівки, чи часткових оксидних зон на поверхні НЧ, комерційна привабливість нестабілізованих наносистем срібла зберігається, оскільки відомо, що оксид срібла у нанорозмірному стані також проявляє активну антимікробну дію.

Одним із важливих показників для подальшої комерціалізації є кількість наночастинок у розчині та їх загальна концентрація. Було проведено аналіз значної кількості літератури [320, 321] щодо способів розрахунку цього показника. Було визначено концентрацію наночастинок в утворюваних розчинах розрахунковим способом та експериментальним шляхом.

Результати розрахунку є близькими до експериментальним визначенням відповідних показників (концентрація частинок, масова концентрація) та приведені в табл. 3.3.

Встановлено, що масова концентрація НЧ в одержаних наносистемах становить 0,032-0,324 мг/мл; концентрація частинок 2,182e+11 ÷ 2,728e+11(часток/мл). Спостерігається закономірність, що при збільшенні вихідної концентрації прекурсору концентрація НЧ (часток/мл) є близькою, хоча повинна була б збільшуватись. Подібна закономірність обумовлена збільшенням розміру НЧ в одержаних розчинах, що зменшує їх концентрацію, що було очікуваним.

В табл. 3.3 наведено узагальнені характеристики НЧС одержаних плазмовим методом без використання стабілізатора за технологічно доцільних умов [409, 410]. Для порівняння ефективності плазмохімічного методу синтезу було проведено додаткові дослідження щодо одержання наночасток традиційними методами синтезу, а саме: хімічне відновлення в розчинах із використанням відновника-стабілізатора глюкози та здійснення фотохімічного відновлення із застосуванням також самого стабілізатора [409].

Таблиця 3.3 – Узагальнена характеристика дисперсій срібла одержаних плазмовим способом без стабілізатора

Показник	1хв обробки	5 хв обробки
Пік ППР, λ, нм (D_{max})	400-420 нм (0,6-0,65 ум.од.)	–
Середній розмір Ag НЧ за СЕМ/ПЕМ/ДСР нм	30-70/ 36-60	107-131
Масова концентрація, мг/мл	0,032-0,32	
Концентрація НЧ частинок/мл, Концентрація частинок (часток/мл) методом ІСП-МС	2,155e+11÷2,728e+11	
Дзета-потенціал, мВ	–14,8 ÷ –13,0	
Фазовий склад	Ag металічні наночастнки	Ag, частково AgO
pH розчину	2,5-3,0	

Продемонстровано, що плазмохімічний спосіб синтезу має ряд переваг в порівнянні з традиційними методами, а саме: дозволяє здійснювати контрольований синтез НЧ з вузьким розподіленням за розміром, забезпечує формування систем з більшою агрегативною стійкістю, не потребує корегування pH під час синтезу. Таким чином, можна зробити висновок, що плазмохімічний спосіб синтезу без стабілізаторів є ефективним для керованого синтезу наночастнок срібла. Проте практичне використання їх в нанорозмірному стані (до 60 нм) можливе при використанні без зберігання за принципом «as-prepared» (одразу після одержання) до 120 хв. зберігання при низьких початкових концентраціях прекурсору.

Як зазначалось, основними характеристиками, що визначають більшість властивостей наноматеріалів є їх морфометричні показники (розмір, форма та полідисперсність) та їх агрегативна стабільність у колоїдному розчині при зберіганні. Тому, сьогодні майже не існує способів одержання НЧС, які б не вимагали введення у реакційне середовище реагентів-стабілізаторів.

Роль останніх полягає в комплексній дії спрямованій на контроль розміру утворюваних НЧ та забезпеченні агрегативной стійкості частинок в розчині шляхом стеричних або елеЯктростатичних впливів.

В свою чергу тип стабілізатора, що використовується, окрім контролю розміру НЧ впливає на швидкість вивільнення іонів срібла зі сформованих НЧ і значною мірою визначає сферу подальшого практичного використання НЧС, як окремо, так і у складі композитних матеріалів.

Враховуючи вище зазначене, доцільним було здійснення досліджень щодо визначення основних закономірностей формування наночастинок срібла у водному середовищі надрідинним плазмовим розрядом анодного типу із застосуванням стабілізаторів різних типів та їх вплив на стабілізацію, характеристики наносистем (середній розмір, полідисперсність, форма, структура тощо).

3.3 Одержання стабілізованих нанодисперсій срібла та характеристика їх фізико-хімічних властивостей

У світових компаній з синтезу наносистем золота і срібла асортимент наносистем обов’язково представлено широкою лінійкою використовуваних стабілізаторів. В сучасній вітчизняній [14-17] та закордонній [200-250] літературі основний фокус більшості робіт спрямовано на дослідження ролі природи стабілізаторів при синтезі НЧС різними методами на їх характеристики та властивості.

Як правило, стабілізатори вибирають за рядом факторів: відповідно до подальшого практичного застування, окремо чи у складі композитних матеріалів та з урахуванням показників біосумісності, розповсюдженості, собівартості тощо. В роботі [174] приведено способи класифікації речовин-стабілізаторів при одержанні НЧС.

Відтак автори виділяють наступні групи: неорганічні сполуки, натуральні органічні сполуки, іонні поверхнево-активні речовини, неіонні поверхнево-активні речовини тощо.

Слід зауважити, що наряду з кінцевими характеристиками НЧС (розмір, форма, pH, заряд поверхні) присутність стабілізатора того чи іншого виду/типу в реакційному середовищі може впливати і на механізми, що мають місце при формуванні/стабілізації НЧС та на прояв інтенсивності тих чи інших властивостей НЧ (антимікробних, фунгіцидних, каталітичних, антиоксидантних, сенсорних тощо).

Концептуальний підхід до вибору різних типів стабілізаторів для отримання наночастинок базувався на використанні класифікації сполук за походженням, а саме синтетичні органічних/неорганічні сполуки та вторинні метаболіти рослинної сировини, та урахуванням таких параметрів як негативний дзета потенціал для забезпечення мінімізації токсичності наночастинок, тип стабілізації (стерична/електростатична).

На підставі вище зазначених факторів як реагенти-стабілізатори наночастинок були використані органічні/неорганічні сполуки та вторинні метаболіти рослинної сировини з ряду: (натуральні органічні сполуки (цитрат натрію), водорозчинні полімери (альгінат натрію, натрію карбоксиметилцелюлоза (КМЦ), полімери (полівініловий спирт ПВС, полівінілпіролідон ПВП), неіонні поверхневоактивні речовини (сорбати: Tween-80, Tween 20, Trixton-100); жмихи плодово-ягідних відходів: *Vitis* (виноград), *L. peach pomace* (персик), *Citrus* (апельсин), *Rosaceae* (яблуко), *Musacea*е (банан).

Враховуючи вище зазначене, в даному розділі здійснено визначення основних закономірностей формування наносистем срібла (наночастинок срібла) із використанням різних типів стабілізаторів та встановлено чинники/параметри, що впливають на утворення, стабілізацію та характеристики наночастинок.

3.3.1 Одержання нанодисперсій срібла при застосуванні іоногенних стабілізаторів та їх характеризація

3.3.1.1 Одержання нанодисперсій срібла із застосуванням як стабілізатор цитрату натрію

Аналіз літературних джерел свідчить, що найбільш широко використовуваними стабілізаторами при одержанні наносистем благородних металів різного складу, і наносрібла включно, є органічні сполуки-стабілізатори. Серед широкого переліку сполук цього класу стабілізаторів «класичним» є цитрати. Останні характеризуються низькою собівартістю, доступністю, відсутністю токсичності, біосумісністю [102, 156, 159-161]. Більшість промислово одержуваних наносистем срібла серед лінійки асортименту різних типів стабілізаторів мають системи саме з цитратами. Однією з переваг використання цитрату є також можливість подальшої функціоналізації одержаних наноматеріалів (через слабку взаємодію молекул цитрату з металевими поверхнями) для практичного використання в різних галузях. Здійснено дослідження закономірностей плазмохімічного одержання нанодисперсій срібла та їх характеристика (розмір, форма, ІПД, стабільність) із застосуванням як стабілізатор представника класу органічних стабілізаторів – цитрату [411-413].

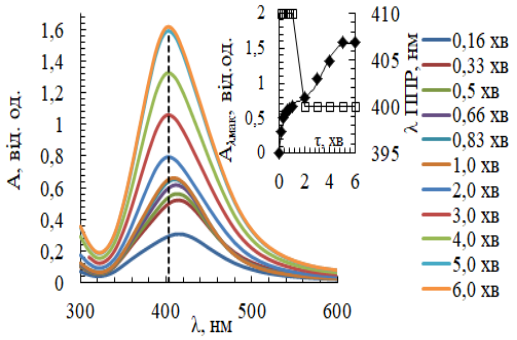
Аналіз літературних даних [102, 156, 159-161] свідчить, що зазвичай при хімічному відновленні цитрат виступає відновником і стабілізатором в системі одержуваних НЧ срібла. Тому, співвідношення цитрату до іонів Ag^+ як правило, використовують в еквіморярному співвідношенні або із надлишком в діапазоні [Цит]/[Ag^+]=X, де $1<X\leq20$ [402]. В роботах [200-300] показано, що у випадку формування колоїдних розчинів НЧС під дією різних видів опромінення (гамма та мікрохвильового опромінення, імпульсного радіолізу тощо) використовують $X=1\div3$.

На підставі даних розділу синтезу НЧ без стабілізатора слід було очікувати, що цитрат в досліджуваних умовах плазмового розряду буде діяти переважно як стабілізатор утворюваних кластерів/НЧС і його співвідношення до іонів Ag^+ буде визначати розподілення НЧ за розміром в системі та інші характеристики.

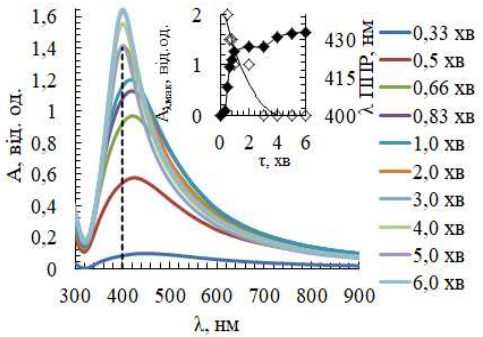
На рис. 3.13-3.15 наведено спектри одержаних розчинів НЧС, зміна рівноважної концентрації Ag^+ та монодисперності (Q-фактора) НЧ в системах залежно від тривалості дії розряду плазми на розчин нітрату срібла при різному співвідношенні $[Ag^+]$/[Цит]=[1]:[0,5]÷[2,0] та різних початкових концентраціях Ag^+. Параметри розряду плазми I = ~122±3 мА, P = 0,08 МПа.

За комплексним аналізом взаємозв'язку між оптичними властивостями наночастинок срібла (смуги ЛППР) з поверхневими характеристиками та розподілом НЧ за розмірами вствновлено ряд закономірностей та особливостей характерних одержаним наносистемам з даним типом стабілізатора. Встановлено, що в досліджуваному діапазоні початкових концентрацій (0,3-3,0 ммоль/л) розчинів прекурсору та часових інтервалах (τ=0,18-7,0 хв) впливу розряду надрідинної плазми на водні розчини $[Ag^+]$/[Цит] результатом є формування наносистем, у якій метал знаходиться в нанорозмірному стані (наночастинки Ag у водному середовищі).

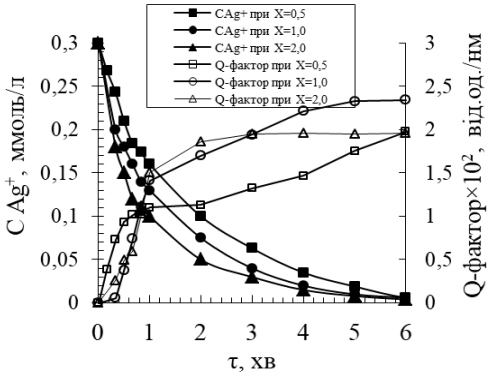
Відтак зі спектрів видно, що при всіх досліджуваних початкових концентраціях 0,3-3,0 ммоль/л та співвідношеннях $[Ag^+]$/[Цит]=[1]:[0,5]÷[2,0] протягом всього часу обробки плазмовим розрядом формуються виражені ЛППР з вузькими в діапазоні λ=400-430 нм. Піки в цих діапазонах, як відомо, є прямою характеристикою наявності в системі НЧ срібла сферичної та псевдосферичної форми ~20÷60 нм. Характер залежностей зміни оптичної густини від тривалості обробки розрядом плазми, свідчить про умовно два етапи, що відповідають формуванню стабілізованих НЧ. Відтак перший етап характеризується інтенсивним лінійним збільшенням оптичної густини з відповідним ростом НЧ в системі та відповідними піками ППР в більш довгохвильовій області.

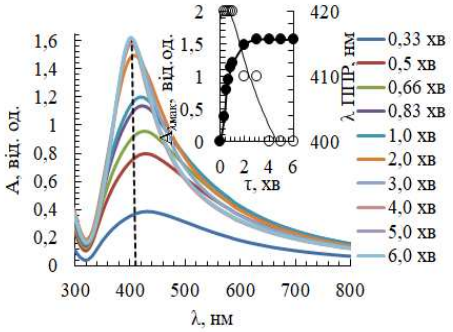


[Ag+]/[Цит]=[1]:[0,5]



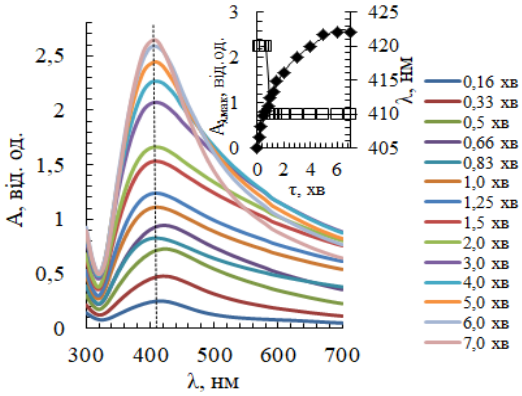
[Ag$^+$]/[Цит]=[1]:[1]



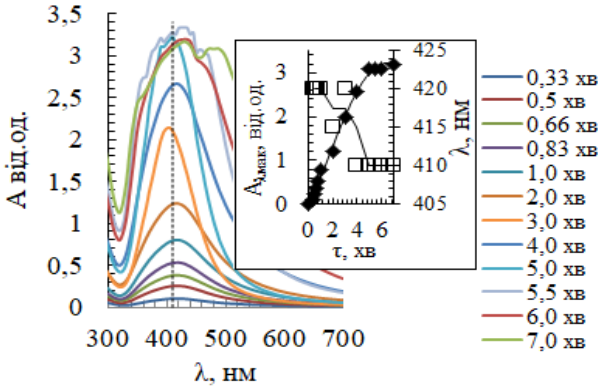


[Ag+]/[Цит]=[1]:[2]

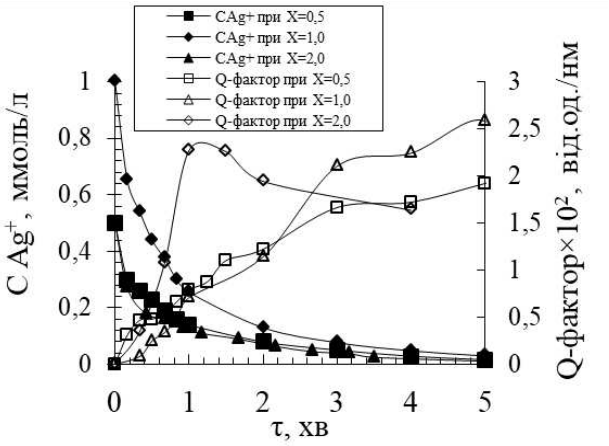
а)

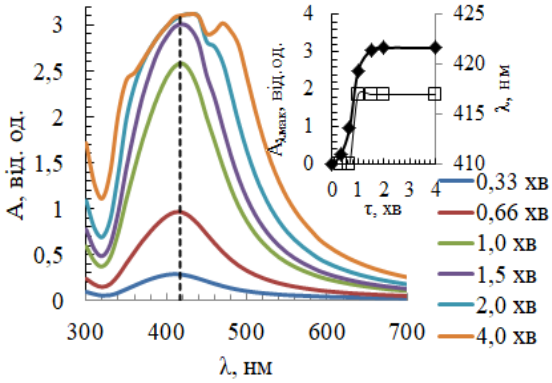


[Ag$^+$]/[Цит]=[1]:[0,5]



[Ag$^+$]/[Цит]=[1]:[1]





[Ag+]/[Цит]=[1]:[2]

Б)

Рисунок 3.13 – Спектри одержаних розчинів НЧС, зміна концентрації Ag$^+$ та Q-фактора залежно від тривалості дії розряду плазми при різних співвідношеннях [Ag$^+$]/[Цит] при Ag$^+$ 0,3 ммоль/л (а) та 3,0 ммоль/л (б)

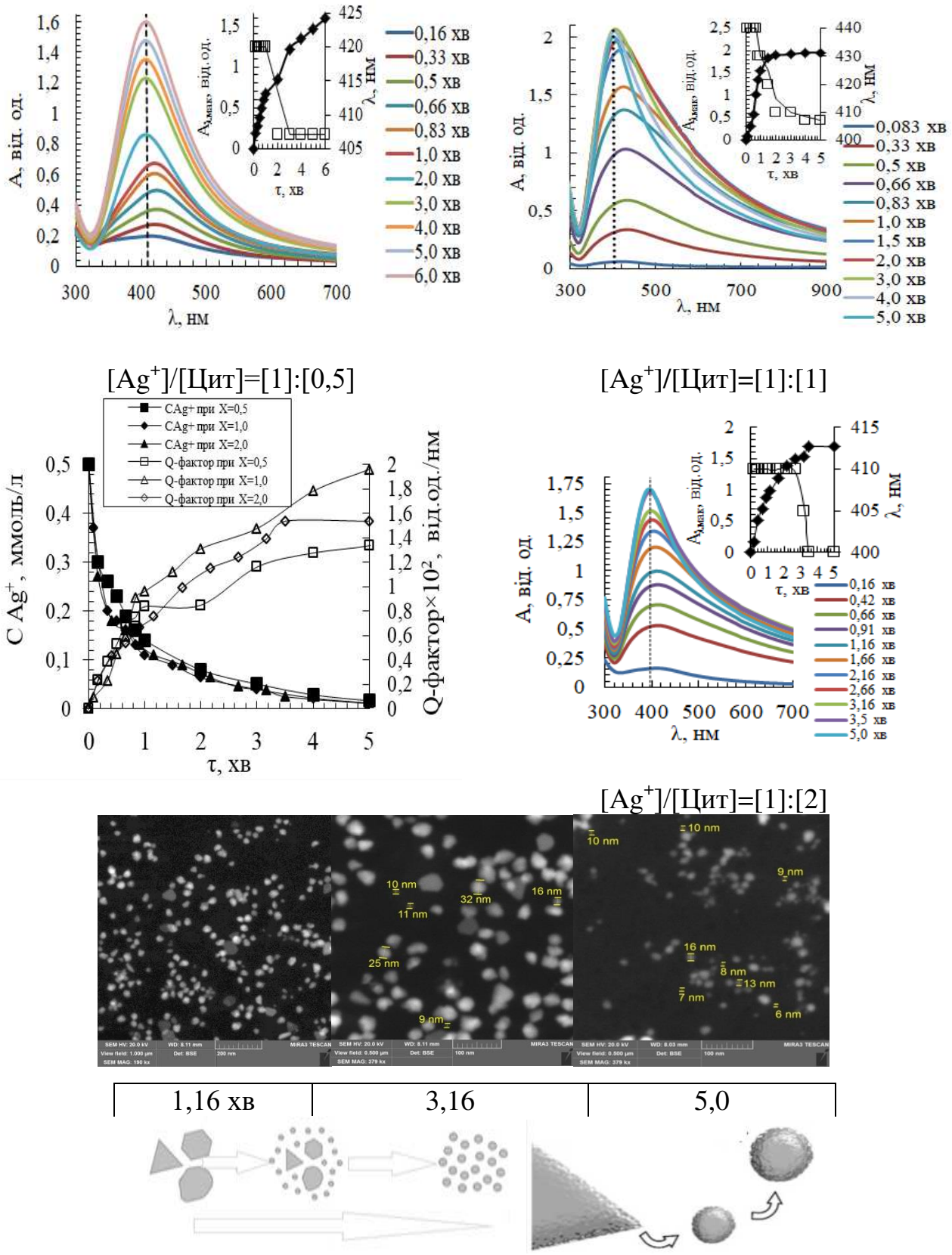
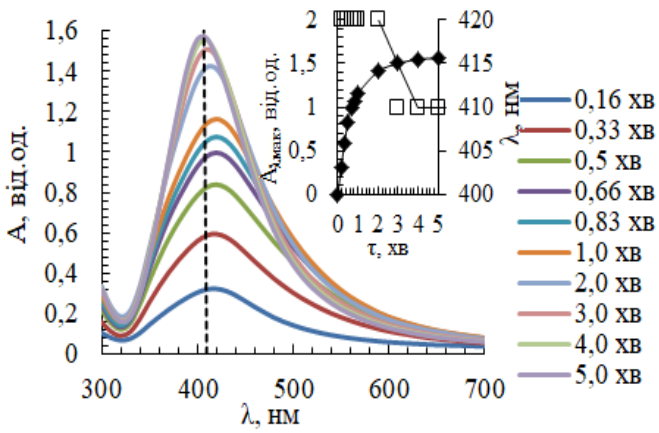
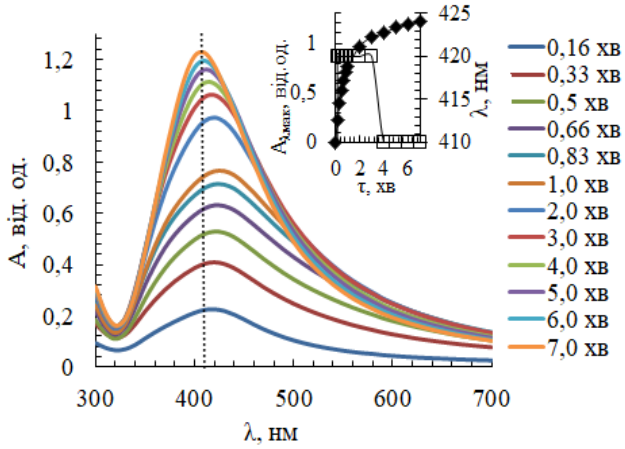


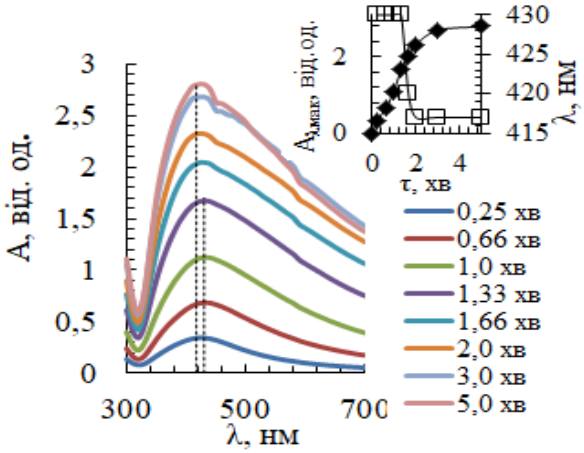
Рисунок 3.14 – Спектри одержаних розчинів НЧС, зміна концентрації Ag^+ та Q-фактора залежно від тривалості дії розряду плазми при різних співвідношеннях $[Ag^+]/[Цит]$ при Ag^+ 0,5 ммоль/л



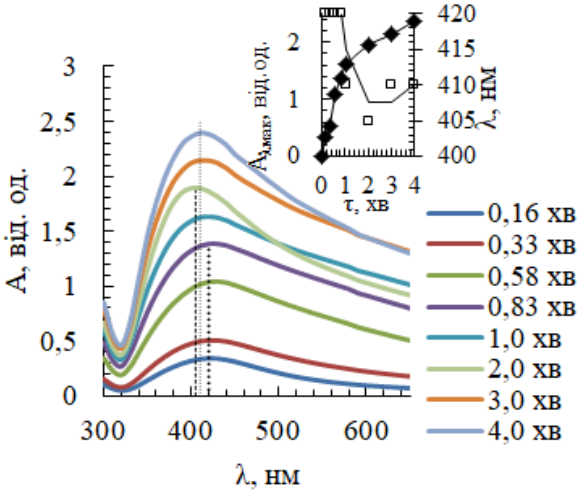
[Ag^+]/[Цит]=[1]:[0,5]



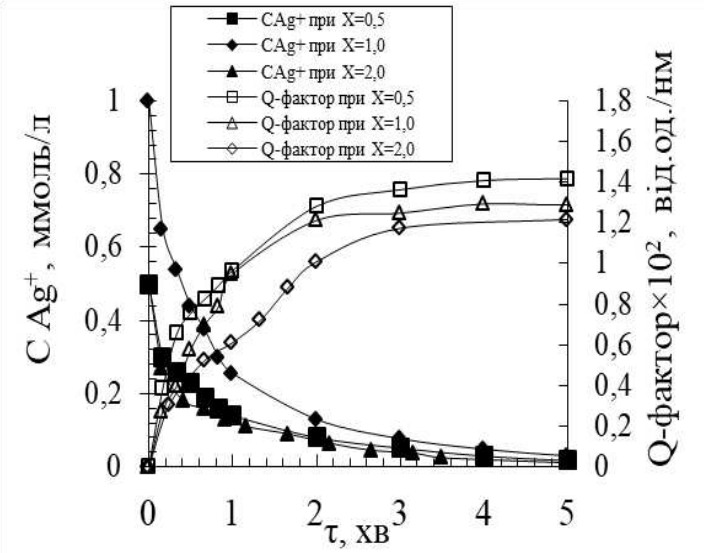
[Ag^+]/[Цит]=[1]:[1]



[Ag^+]/[Цит]=[1]:[2]



[Ag^+]/[Цит]=[1]:[3]



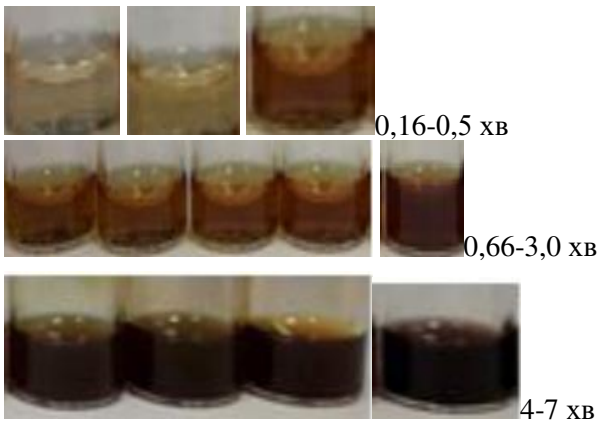


Рисунок 3.15 – Спектри одержаних розчинів НЧС, зміна концентрації Ag^+ та Q-фактора залежно від тривалості дії розряду плазми при різних співвідношеннях [Ag^+]/[Цит] при Ag^+ 1,0 ммоль/л

Характер залежності на умовно другому етапі після проходження (критичного часу утворення τкр) характеризується зсувом піку в коротковолнову зону з 430-400 нм, що пов'язують зі зміною характеристик та процесів формування НЧС – збільшення/зменшення розміру форми/НЧ, стабілізація, агрегація, дефекти на поверхні тощо.

Зважаючи на спільну для всіх зразків закономірність зсуву максима ЛППР в короткохвильову сторону при збільшенні тривалості обробки розрядом досліджено розмірні та морфометричні параметри НЧ в системі в різний період часу були досліджені методом скануючої мікроскопії. Видно, що пікам в довгохвильовій зоні на початкових етапах дії розряду плазми відповідають системи не суцільно моносферичними НЧ. Відтак спостерігається присутність не значної кількості квазісферичних форм НЧ срібла, поодинокі: пластинчасті НЧ трикутні та п'ятикутні (пластинкоподібні) НЧ. Перекис водню може сприятливо окислювати нестабільні кластери відповідно до наступної реакції (рівн. 3.3):

$$2Ag^0(\text{тв}) + H_2O_2\ (\text{вод.}) + 2H^+\ (\text{вод.}) \rightleftarrows 2Ag{+}(\text{вод.}) + 2H_2O \qquad (3.3)$$

З іншого боку, більш стабільні структури, такі як пластинчасті наноструктури, можуть вижити і зрештою перетворитися на трикутні наноструктури. У багатьох опублікованих роботах перекис водню був представлений як реагент, відповідальний за перетворення пластинчастих наноструктур у структури трикутної форми з гострим кінчиком [415]. Таке явище пояснюється порушенням початкової сферичної симетрії шляхом переважної адсорбції гідроксильних та карбоксильних груп цитрату натрію на гранях {111}, оскільки вони добре відповідають гексагональній симетрії поверхні (111) нанокристалів Ag, тоді як {100} грані (тристоронні грані) продовжують зростати швидше, що призводить Ag-пластикоподібних структур. В ряді досліджень було показано, що цитрат має вирішальне значення для формування нанопластин Ag через його здатність пасивувати дві базальні

площини {111} і таким чином обмежувати збільшення товщини пластини [415-418]. Регулюючи співвідношення прекурсору Ag(I) до цитрату, нанопластинки Ag були отримані контрольовані бічні розміри та товщина. Проте, нанопластини Ag термодинамічно нестійкі в порівнянні зі сферичними частинками Ag. Тому при продовженні синтезу частинки зазнають змін розміру та форми до сферичної [403]. Це наявно видно по СЕМ зображенню систем на стадії закінчення синтезу після 5 хв.

У зразках з X=0,5-1,0 для вихідних концентрацій срібла $Ag^+ \leq$ 0,3-0,5 ммоль/л в цей період спостерігається «фінальна» стабілізація НЧ і зсув піка ЛППР на 10 нм в короткохвильову зону з відповідним збільшенням монодисперсності, та відповідним значним на ~8-12 нм зменшенням загального середнього розміру НЧ в системах. Деяким винятком є зразки з $Ag^+ \geq$ 1,0-3,0 ммоль/л з X=2÷3) в цей період спостерігається розширення ЛППР, формування плечей, нових піків тощо. Це напряму свідчить про процеси укрупнення, НЧ стають більш невизначеним і їх важко інтерпретувати. Це є очікуваним, оскільки відомо, що при високих концентраціях цитрату середній розмір наночасток та полідисперсність можуть збільшуватись, що обумовлено дестабілізацією за рахунок високої іонної сили розчину.

Аналіз експериментальних даних зміни рівноважної концентрації в досліджуваних системах (3.13-3.15) свідчить, що рівноважна концентрація іонів знижується впродовж всього терміну обробки розчину розрядом плазми. Слід зазначити, що максимум оптичної густини в цей час може і не змінюватись, а ширина піку збільшуватись. Найбільш стрімке (понад 90%) зниження спостерігається на першу хвилину обробки, а тривалість обробки протягом 3-5 хвилин забезпечує до 90% ступеня перетворення катіонів срібла до Ag^0.

За отриманими експериментальними даними зниження рівноважної концентрації Ag^+ для досліджуваних початкових концентрацій 0,3-3,0 ммоль/л та співвідношень $[Ag^+]$/[Цит]=[1]:[0,5]÷[2,0] розраховано значення спостережуваної константи швидкості плазмохімічного формування (росту) наночастинок срібла. Встановлено, що реакція відповідає першому порядку:

k = 0,60 хв$^{-1}$(R^2=0,98) для [Ag^+]/[Цит]=[1]:[0,5]; k = 0,63 хв$^{-1}$ (R^2=0,98) для [Ag^+]/[Цит]=[1]:[1,0]; k = 0,66 хв$^{-1}$ (R^2=0,97) [Ag^+]/[Цит] =[1]:[2]. Порівняння визначених констант з даними плазмохімічного синтезу НЧ без використання реагента стабілізатора свідчить про близькість значень (0,41 хв$^{-1}$ без стабілізатора). З отриманих даних можна зробити висновок, що при використанні реагента цитрату у плазмохімічному синтезі мінімізована його відновлююча дія і він виступає переважно як стабілізатор НЧ срібла. Оскільки в протилежному випадку показник константи відрізнявся б в рази (понад 2 рази). Крім того, відомо, що цитрат діє як відновник виключно при високих температурах синтезу (~90°C) [393, 414]. Температура синтезу у реакторі становить 33±35ºC. Додаткова відновлююча за спостережуваними константами дія в досліджуваних плазмохімічних умовах при надлишку співвідношень, вірогідно, обумовлює окиснений радикал Цитрат (–H·), що формується при плазмохімічній дії на розчин і відповідно дослідженням [383, 414] і є досить сильним окисником для внесення додаткового збільшення швидкості відновлення Ag^+ в системі [418, 419].

Отримані залежності зміни у часі оптичної густини та концентрації Ag^+ найбільш близько узгоджуються з моделлю росту наночастинок автора Полте [418, 419], що характерна саме колоїдним системами із цитратами. Розглянемо ці стадії більш детально. Відтак на умовно 1-й стадії відбувається відновлення Ag^+ до Ag^0, утворення кластерів та послідуюче формування зародків НЧС. За представленими даними робіт [420, 421] сукупна тривалість цієї стадії для різних систем становить менше 1 сек (0,5 мс – 10 мсек). Експериментально цей період нами не досліджувався. За різними літературними даними [357-360] роль та механізм дії цитрату на різних етапах формування кластерів і НЧС відрізняється, проте загальним є твердження, що цитрат визначає розмір кластерів НЧС і, як наслідок, розмір утворюваних НЧС. Дослідження ранньої стадії формування НЧС методом радіолізу в присутності цитрату авторами [419, 420] свідчать, що на перший етапах відновлення для утворення Ag^0 (реакції 3.3) наявність іонів цитрату не є визначальним.

Проте вже на агрегацію утворених кластерів структури Ag_2^+ (реакція 3.4) аніон цитрату впливає: кластери Ag_2^+ комплексуються з іонами цитрату [Ag_2^+-цитрат], стабілізуються і їх перетворення в Ag_4^{2+} стає повільнішим.

$$Ag^+ + e_{aq}^- \rightarrow Ag^0 \quad (3.4)$$
$$Ag^0 + Ag^+ \rightarrow Ag_2^+$$
$$(Ag_2^+) + \text{цитрат}^- \rightarrow [(Ag_2^+ - (\text{цитрат})^-]$$
$$(Ag^+) + \text{цитрат}^- \rightarrow [(Ag^+ - (\text{цитрат})^-] \rightarrow \quad (3.5)$$
$$[(Ag^+ - (\text{цитрат})^-] + Ag^0 \rightarrow [(Ag_2^+ - (\text{цитрат})^-]$$
$$(Ag^0) + \text{цитрат}^- \rightarrow [(Ag^{0\cdots}(\text{цитрат})^-] \quad (3.6)$$
$$[(Ag^{0\cdots}(\text{цитрат})^-] + Ag^+ \rightarrow [(Ag_2^{+\cdots}(\text{цитрат})^-] \rightarrow [(Ag_2^{+\cdots}(\text{цитрат})^-]$$

При використані цитрату саме COO-група діє як основна зв'язуюча функціональна група для срібла, оскільки це група, багата електронами. Методом квантово-хімічних розрахунків досліджено взаємодію нейтральних (Ag_n^0) і заряджених (Ag_n^+) кластерів срібла, n=1-4) з цитратом у ступені окиснення -1 $(HOOCCH_2)_2C(OH)COO^-$ (досліджували взаємодію однієї депротонованої карбоксильної групи цитрату з різними кластерами срібла). Кластери срібла, що взаємодіють з цитратом (-1), були оптимізовані і розраховано енергії Гіббс авибраних реакцій табл. 3.4.

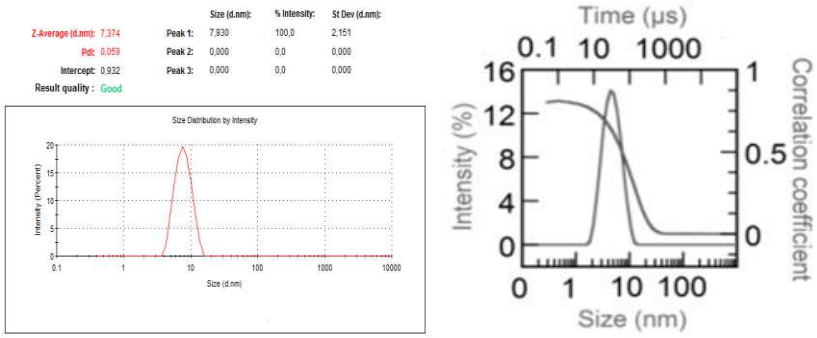
Таблиця 3.4 – Вільна енергія реакції між карбоксильною групою цитрату COO- (цитрат -1) та різних термодинамічно стабільних кластерів срібла

Кластер	ΔG (кДж/моль)	Кластер	ΔG (кДж/моль)
Ag^0	-39,77	Ag^+	–486,15
Ag_2^0	-84,15	Ag_2^+	–523,35
Ag_3^0	-72,85	Ag_3^+	–481,9
Ag_4^0	-105,09	Ag_4^+	–494,04

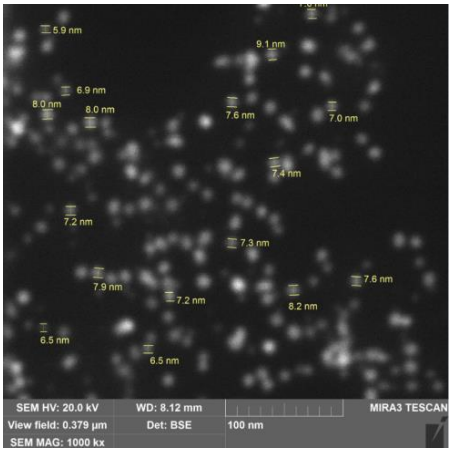
Встановлено, що для заряджених кластерів енергія взаємодії зменшується зі збільшенням розміру, оскільки зменшується щільність заряду кластера. В свою чергу для нейтральних кластерів, навпаки, енергія взаємодії зростає зі

збільшенням розміру (сусідні атоми кисню сприяють ковалентному зв'язуванню слабшою до електростатичної взаємодії). Таку залежність можна віднести до електронних характеристик кластерів срібла, які, у свою чергу, залежать від їх загальної кількості (непарно-парна поведінка). Також з отриманих даних видно, що цитрат переважно зв'язується з Ag^+. І тому одним з варіантів механізму є реакції, що ініціюються комплексом [цитрат-Ag^+] і продовжується шляхом додавання атомів і катіонів Ag. Ця ситуація відповідає досліджуваним умовам під дією розряду плазми, коли обидва Ag^0 і Ag^+ присутні в розчині. Також в досліджуваних умовах можлива і ініціація реакції, що починаються з комплексу цитрат-Ag^0 і продовжуються шляхом додавання нейтрального атома. Це притаманне тільки атомам срібла, що присутні в розчині після відновлення катіонів срібла. Розрахунки для цих двох різних шляхів реакцій свідчать, що зростання малих кластерів в присутності цитрату термодинамічно можливо; зростання менших кластерів, не блокується присутністю цитрату. Встановлено, що утворення Ag_4^{2+} на COO-групі термодинамічно більш сприятливе: [цитрат-Ag^+]+ Ag^0 → [цитрат-Ag_2^+]+ Ag^0 →[цитрат-Ag_3^+]+ Ag^+ → Ag_4^{2+} загальний (ΔG = –594,0 ккал/моль). В той час як, зростання нейтрального кластерного срібла на COO-групі має загальний ΔG=-95,8 ккал/моль відповідно до реакцій перетворень: [цитрат-Ag^0]+ Ag^0 → [цитрат-Ag_2^0]+ Ag^0 →[цитрат-Ag_3^0]+ Ag^0 → Ag_4^0. Порівняння розрахунків без викорситання стабілізатора та перетворення від Ag_2^+ до Ag_4^{2+}, свідчать, що наявність цитрату обумовлює можливість утворення Ag_4^{2+}, на відміну від данних за відсутності цитрату. Також розрахунки свідчать, що під час росту кластерів і формування НЧ срібла комплекс [цитрат-Ag_2^+] зазнає повільніших перетворень, ніж некомплексований Ag_2^+ і не блокує ріст кластера; присутність цитрату не впливає на реакцію Ag^0 + Ag^+ → Ag^{2+}, але впливає на реакцію асоціації димер-димер. Таким чином загальні розрахунки свідчать, що наявність стабілізатора в подальшому визначає розмір кластерів і подальший ріст НЧ.

На другому етапі синтезу тривалість якого становить порядка до 10 сек відбувається ріст маленьких НЧ шляхом їх агрегації, і їх розмір становить ~2-7 нм. На спектральних кривих (рис. 3.12-3.15) на 2-8 сек синтезу вже відстежується чіткий характерній інтенсивний пік ППР. Підтвердження зазначеного механізму росту НЧ на даному етапі є результати розподілення НЧ за розміром (на 2-5сек) методом динамічного світлорозсіювання (рис 3.16). На кривих розподілу розміру НЧ методом ДСР в обох досліджуваних зразка через 5 сек синтезу сформовано лише один пік. Відтак встановлено, що середній розмір всіх утворених на цей момент НЧ становить порядка ~5÷7 нм з ІПД 0,02~0,059 (ІПД ≤ 0,1 монодисперсних систем) (рис 3.16).



а)



б)

Рисунок 3.16 – Розподілення частинок за розміром методом ДСР (а) та відповідноСЕМ-зображення (б) в колоїдному розчині через 3 сек дії розряду (харектеризація монодисперснорго стану)

Третя і четверта стадії росту НЧ включають умовно двоетапний ріст НЧ. Перша стадія – швидкого росту. Для всіх досліджуваних вихідних концентрацій та співвідношень цей етап становить від 10 сек до 1 хв. В цей період відновлення Ag^+ - іонів під дією розряду спостерігається збільшення оптичної густини при ППР на спектральних кривих, що досягає певного максимального значення і свідчить про збільшення концентрації утворених НЧ в розчині. Цей період називається метастабільним і характеризується зменшенням монодисперсності. Остаточна стадія росту НЧ срібла з 1 до 5 хвилин характеризується продовженням зменшення концентрації прекурсору, відповідним підвищенням піку ППР та збільшення монодисперсності колоїдної системи. Після цього етапу частинки «умовно» стабільні й вже не спостерігаються суттєві зміни показників оптичної густини на спектрах. За розрахованим показником монодисперсності видно, що на кінець цього періоду монодисперсніть систем вже майже не змінюється. Також загалом з даних видно, що при зменшенні кількості стабілізатора спостерігається зниження монодисперсності утворюваних колоїдних систем. Збільшення тривалості обробки понад 5 хв в усіх зразках тако ж є недоцільним оскільки спостерігається характерні явища часткової агрегації утворених НЧС.

Про відносну етапність процесу та наявність комплексу реакцій та процесів у середовищі при плазмохімічному формуванні НЧС свідчить дані зміни pH розчину від тривалості обробки (рис. 3.17).

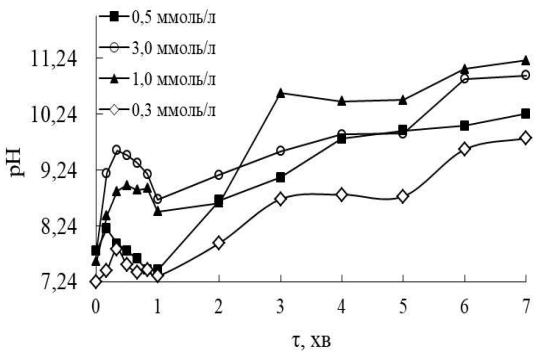
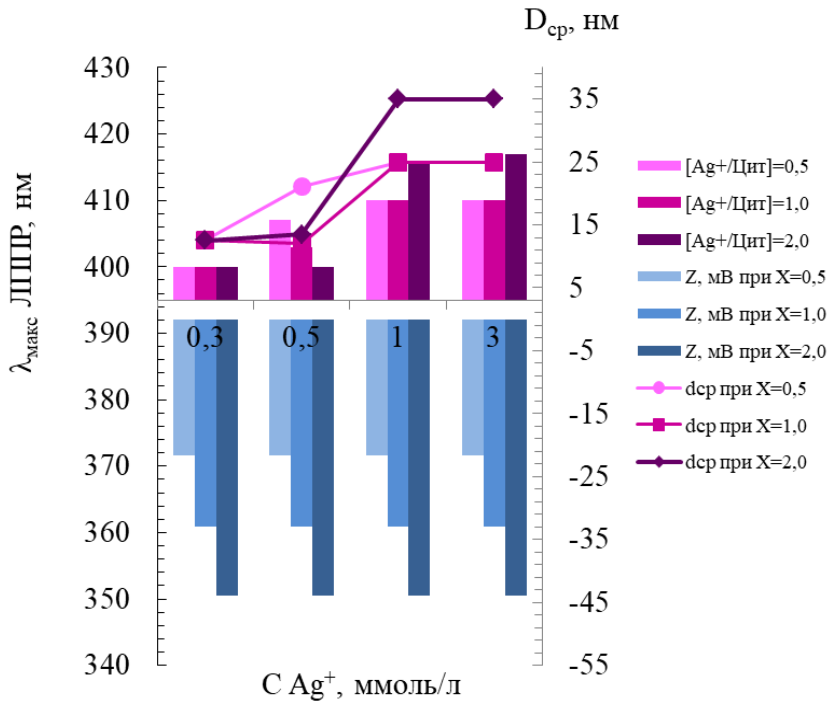


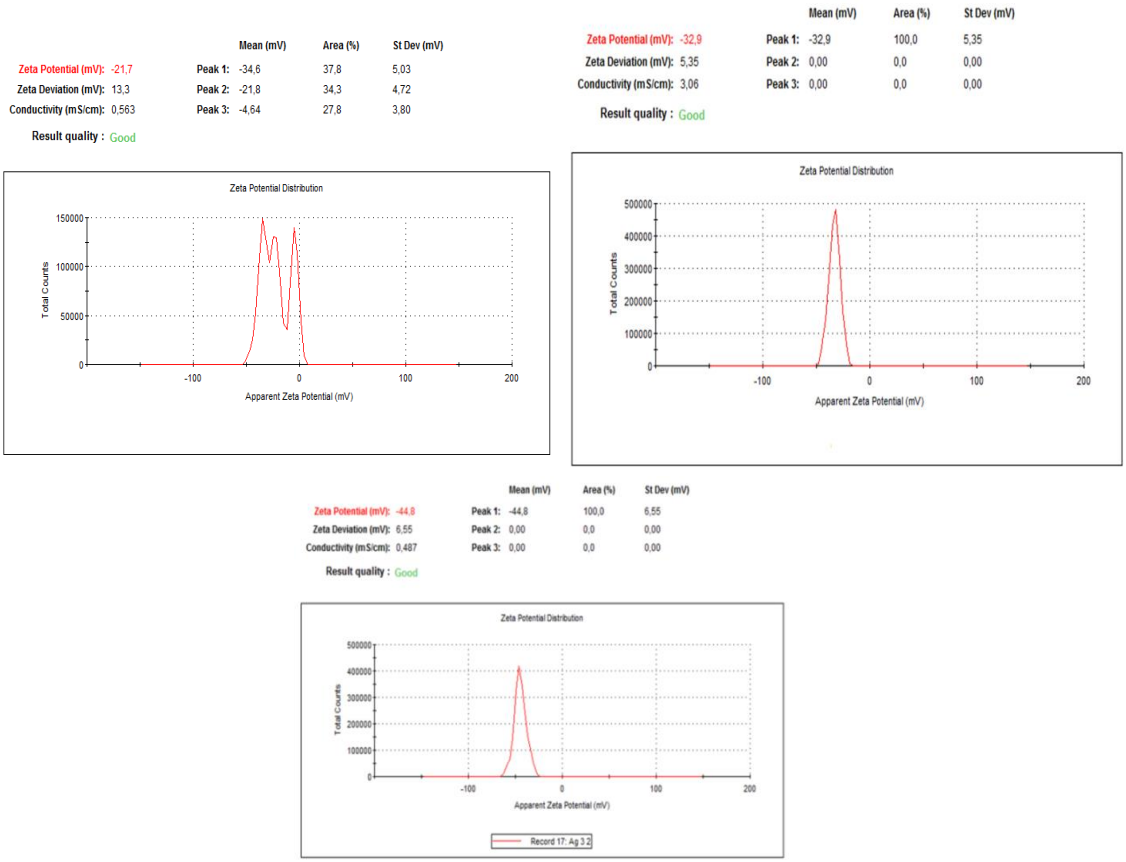
Рисунок 3.17 – Залежність зміни pH під час формування НЧ плазмовим способом для різних початкових концентрацій Ag та $[Ag^+]$/[Цит]

Встановлено, що до 1 хв обробки спостерігається не стабільна закономірність (збільшення та зменшення pH) та загальне збільшення pH (до 9,5-11) при збільшенні часу дії розряду плазми. Подібний характер залежності відповідно до робіт [421-424], [425-427]. Узагальнені данні впливу мольного співвідношення прекурсор/стабілізатор $[Ag^+]$/[Цитрат]=[1]:[0,5]-[1]:[3] при різних Ag^+ на розмірні характеристики НЧ в системах за ЛППР та результати визначення стабільності одержаних наносистем представлено на рис. 3.17.

З одержаних данних встановлено, що синтез при нестачі та еквімолярному співвідношеннях $[Ag^+]$/[Цит]=[1]:[0,5]÷[1]:[1] при збільшенні концентрацій прекурсору Ag^+= 0,3÷3,0 ммоль/л обумовлює незначне збільшення піку ЛППР і становить 400÷410 нм, що характерно НЧ з $d_{ср}$≤12,5-26 нм. В той час як при надлишковому співвідношенні цитрату на рівні $[Ag^+]$/[Цит]=[1]:[2] пік ЛППР є низьким ~400 нм для умовно низьких значень Ag^+≤ 0,3÷0,5 ммоль/л ($d_{ср}$≤12,5-15,0 нм) і суттєво збільшується до 415,0÷417,0 нм для Ag^+≥ 1,0÷3,0 ($d_{ср}$≤40 нм). Одержані закономірності є очікуваними, оскільки відомо, що при високих концентраціях цитрату середній розмір наночасток та полідисперсніть можуть збільшуватись, що обумовлено дестабілізацією за рахунок високої іонної сили розчину. Подібні закономірності отримані в роботах при одержанні наносистем срібла із використанням цитрату методом радіолітичного відновлення. Наряду з розмірними параметрами важливим є стабільність сдержаних систем срібла. Дослідження агрегативної стійкості утворених колоїдних систем після завершення плазмової обробки шляхом визначення електрокінетичного потенціалу (ζ – потенціал) колоїдного розчину також наведено на рис. 3.17. Встановлено, що одержані системи НЧС в еквімолярному та надлишковому співвідношенні $[Ag^+]$/[Цит]=[1]:[1]÷[1]:[2] стабільні та не схильні до агрегації. Відтак ζ – потенціал становить –32,0 та –44,8 мВ, відповідно (рис. 3.17). Такі значенння, як відомо, є достатнім для забезпечення агрегативної стійкості систем.



а)



б)

Рисунок 3.17 – Вплив мольного співвідношення прекурсор/стабілізатор $X_{[Ag+]/[Цитрат]}$=[1]:[0,5]-[1]:[2] на розмірні характеристики НЧ в системах за ЛППР (а) та стабільність за показником дзета-потенціалу (б) одержаних наносистем при різних $X_{[Ag+]/[Цитрат]}$

В той час як при X=0,5 ζ – потенціал становить –21,7 мВ < –30 мВ, що як відомо характеризує не стабільні системи (проте фіксуються 3 різні піки: –34,6 мВ; –21,8; –4,64 мВ), тому короткотривале зберігання можливе. Подальше зберігання понад 24 год у цих фіксується часткова агрегація НЧ.

Стабілізуючу дію цитрату за електростатичним типом стабілізації при формуванні НЧС підтверджено аналізом ІЧ-спектроскопії одержаних колоїдних розчинів (табл. 3.5).

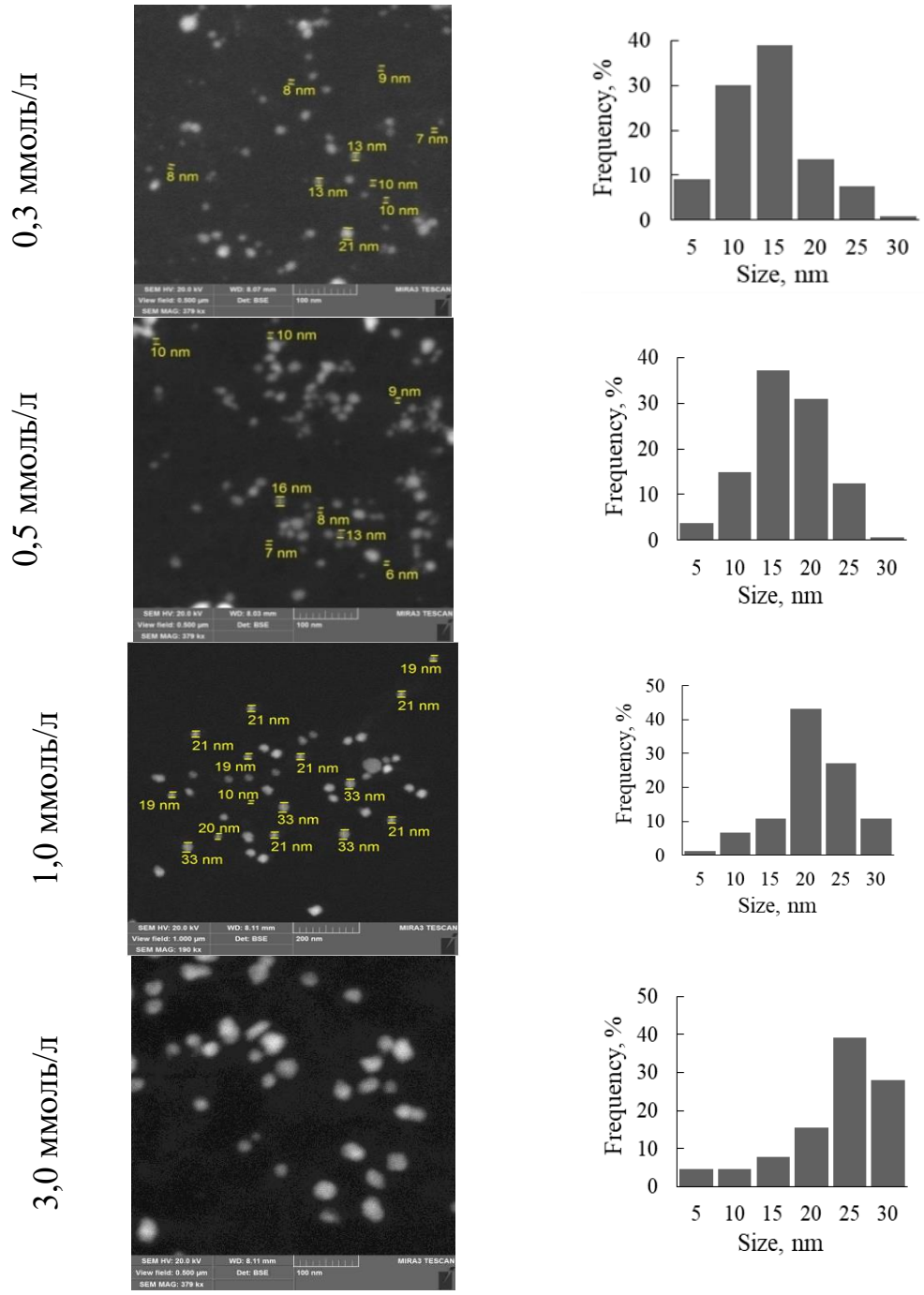
Таблиця 3.5 – ІЧ спектроскопія одержаних колоїдних розчинів Ag/Цитрат

Смуги поглинання, $см^{-1}$		Ідентифікація	
Цитрат	Цитрат/Ag (спостережувані зміни)	Цитрат	Цитрат/Ag
1591/1582 $см^{-1}$	Зміщення до 1640 $см^{-1}$ (зниження інтенсивності)	$\nu_{ас}$(COO-)	зв'язок COOH груп з НЧ (CH_3COOAg)
1387/1388 $см^{-1}$	(значне зниження інтенсивності)	$\nu_{сим}$ (COO-)	зв'язок COOH груп з НЧ (CH_3COOAg)
3369–3527 $см^{-1}$	Без змін	ν (OH) молекули води	ν (OH) молекули води

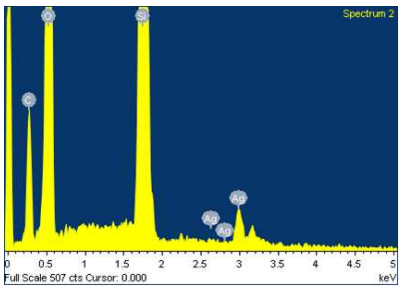
Відомо, що ІЧ водних розчинів цитату характеризується присутністю піків при 1591/1582 $см^{-1}$ і 1387/1388 $см^{-1}$, що відповідають -COO- асиметричним і симетричним деформаційним коливанням, відповідно. Ряд робіт свідчить, що при формування НЧ в присутності ЦК його стабілізуюча дія обумовлена зв'язком COOH- груп з НЧ (CH_3COO-Ag). Відтак, аналізуючи спектри колоїдного розчину НЧС одержаним із досліджуваним стабілізатором, було встановлено, зміщення положення хвилі від 1591 $см^{-1}$ до 1640 $см^{-1}$, з одночасним значним зменшенням інтенсивності. Ці зміни підтверджують взаємодію кисню карбоксильних груп в структурі цитрату з Ag НЧ. Слід зазначити, що на електростатичну стабільність наночастинок впливають такі параметри, як іонна сила, поверхневий потенціал наночастинок і розмір частинок.

Для додаткового встановлення взаємозв'язку максимума ЛППР, розмірних та морфологічних характеристик НЧ в системах, плазмохімічно одержані системи при X=1, були додатково досліджено рядом методів: динамічне світлорозсіювання у комплексі з скануючою та просвічуючою мікроскопією.

Узагальнені данні розмірних характеристик наносистем срібла визначені різними методами та їх порівняння між собою представлено на рис. 3.18. Отримані данні розмірних характеристик різними методами для різних вихідних концентрацій узгоджується з даними кореляції максимуму ЛППР для відносно низьких концентрацій Ag^+ ≤0,3÷0,5. В той час, як для Ag^+≈1,0÷3,0 середній розмір НЧ визначений різними методами є значно меншим (~ 10-12 нм) ніж за співвідношенням максимуму ЛППР (30-40 нм). Встановлено, що для систем одержаних при X=1 середній діаметр утворених під дією плазмового розряду збільшується поетапно і є близьким для визначених діапазонів початкових концентрацій: $d_{ср}$≤12,5 нм для Ag^+ ≤0,3 ммоль/л; $d_{ср}$≤12,5–18,0 нм при Ag^+≈0,3,÷0,5; $d_{ср}$≤23,0-28,0 нм при Ag^+≈1,0÷3,0. Визначений індекс полідисперсності для цих систем 0,2-0,3, що характерно помірно дисперсному розподіленню НЧ в системах [37, 38]. Це підтверджується і зображенями ПЕМ на яких чітко видно наявність більших та менших за розміром НЧ та методом ДСР де фіксуються 2 піки з більшим та меншим розміром (3.19). Морфометрична оцінка зображень СЕМ та ПЕМ свідчить, що з арґентуму нітрату під дією розряду утворюються колоїдні розчини, які складаються з наночастинок округлої форми, частинки у колоїді не утворюють агрегатів, а залишаються відокремленими. На рентгенограмі присутні інтенсивні піки при значеннях 2Θ: 38,13°, 44,44°, 77,54, що можна віднести до площин (111), (200), (311) гранецентрованої кубічної гратки срібла по точках (111), (200), (311). Інтенсивність піків відображала високий ступінь кристалічності наночастинок срібла.

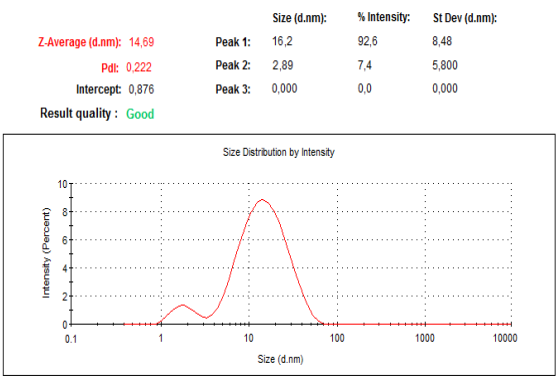


а)

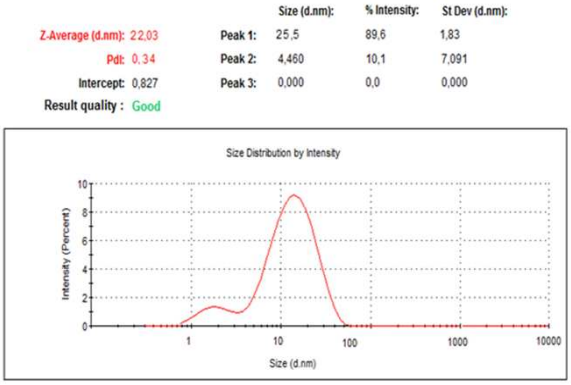


б)

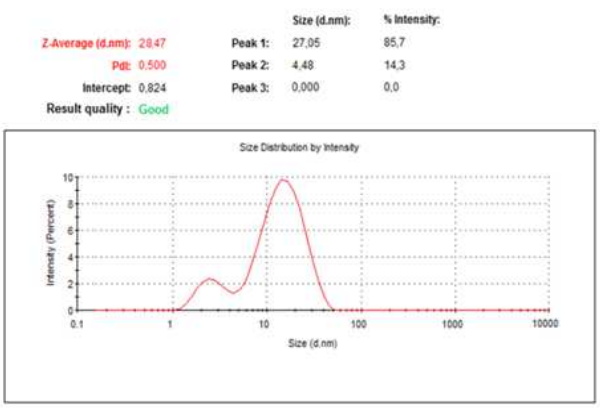
Рисунок 3.18 – Зображення-СЕМ та розподілення за розміром (а), рентгеноструктурний аналіз (б) плазмохімічно одержаних НЧС при $[Ag^+]/[Цит]=[1]:[1]$



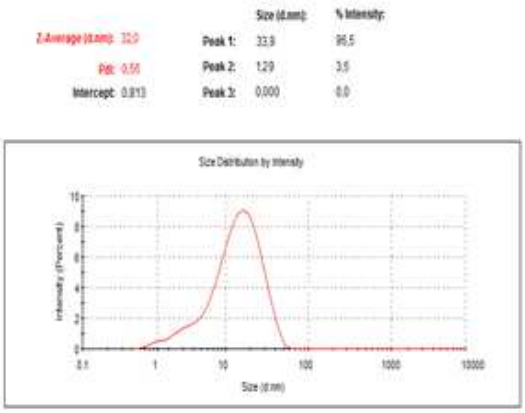
а)



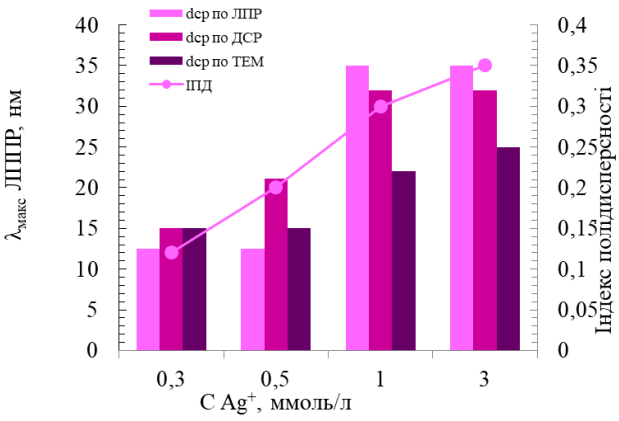
б)



в)



г)



д)

Таблиця – Концентрація НЧ у дисперсіях срібла	
Ag^+, ммоль/л	Концентрація НЧ
3,0	$8,85*10^{-8}$ моль/л ~ 88,5 нМ
1,0	$3,69*10^{-8}$ моль/л ~ 36,9 нМ
0,5	$3,8*10^{-8}$ моль/л ~ 38 нМ
0,3	$18,2*10^{-8}$ моль/л ~ 182 нМ

Рисунок 3.19 – Розмірні характеристики та ІПД одержаних НЧС методом ДСР (а-г) для різних вихідних Ag^+ при [Ag^+]/[Цитрат]=[1], залежність розміру наночастинок за різними методами аналізу від Ag^+ (д)

Висока кристалічність AgНЧ була підтверджена вибраною ділянкою електронно-дифракційного зображення з яскравими круглими кільцями, що відповідають площинам (331), (200), (111), (311).

За даними експериментально визначеного середнього розміру НЧС розраховано концентрацію отриманих НЧС відповідно до методики розділ 2. Відтак концентрація одержаного розчину НЧС при технологічно доцільних умовах становить приблизно 88,5 нМ÷182 нМ (рис. 3.19). Спостерігається закономірність, що при збільшенні вихідної концентрації прекурсору концентрація НЧ (часток/мл) є близькою, хоча повинна була б збільшуватись. Подібна закономірність обумовлена збільшенням розміру НЧ в одержаних розчинах, що зменшує їх концентрацію.

Як відомо, pH, є одним із факторів, що може впливати на формування та характеристики НЧС. Як правило, початкове значення pH розчину впливає саме на морфологію наночастинок одержуваних за допомогою методів м’якого хімічного синтезу. Однак вплив цього параметра рідше досліджують на морфологію наночастинок одержаних за допомогою методів плазмового синтезу. Як відомо, значення pH під час здійснення синтезу плазми не є стабільним [425-428] і контролюється хімічними реакціями, які відбуваються в реакційному розчині в результаті утворення широкого переліку речовин. У дослідженнях авторів [429], було продемонстровано, що зміна pH реакційного середовища залежить від складу плазмоутворюючого (фонового) газу. Під час плазмового процесу з використанням Ar або O_2 як фонового газу спостерігалося збільшення pH. Це збільшення pH відбувається через реакцію між електронами, що генеруються плазмою, і водними іонами, що призводить до надлишку OH^- і, таким чином, основного реакційного розчину. З іншого боку, під час плазмового процесу спостерігалося зниження pH при використанні повітря та N_2 як фонового газу. Це зниження pH пов’язане з реакцією між реакційноздатними нейтральними формами (утворюваними у фазі плазми) і розчином, який утворює HNO_2 і HNO_3, і таким чином створює кислий реакційний розчин. Також встановленим є факт зміни фізико-хімічних

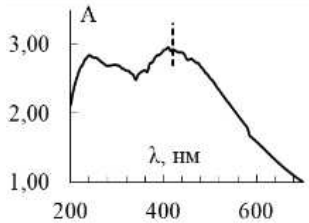
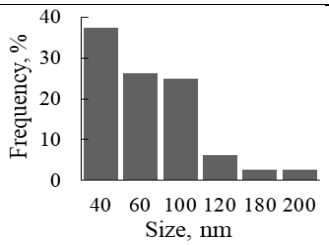
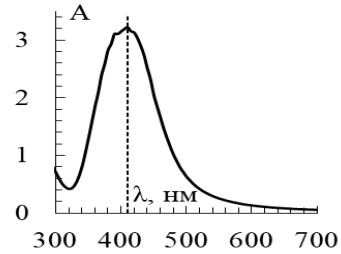
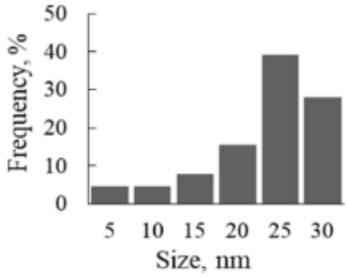
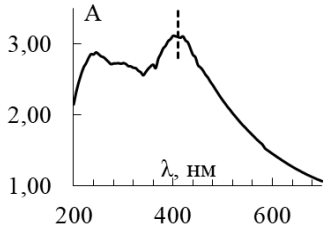
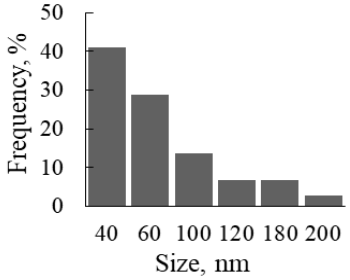
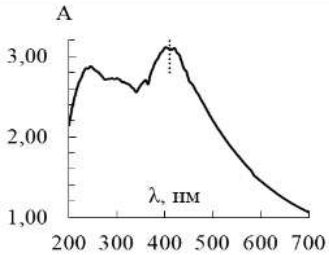
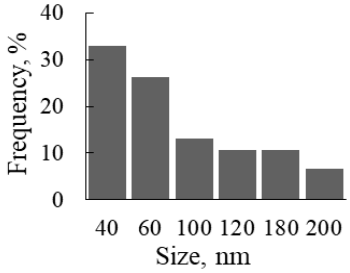
характеристик розчину через зміну pH, оскільки буфери явно впливають на плазмовий розряд, оскільки струм розряду здійснюється іонами, присутніми в розчині. Залежно від початкового pH розчину прекурсору як правило спостерігається видима зміна кольору реакційного середовища НЧ срібла під час синтезу. Також на значення pH під час плазмохімічного синтезу впливають результати реакцій, що відбуваються і на зануреному катоді. Відповідно його ерозія не відбувається, на ньому відбувається процес відновлення: води до водню, іонів срібла до металічного срібла, іонів нітрату, що йдуть разом з $AgNO_3$,органічних молекул, доданих як стабілізатори до розчину, іонів, що потрапляють у розчин з анода.

Для встановлення впливу pH середовища на характеристики отриманих колоїдних розчинів НЧ срібла було проведено синтез НЧ при різних початкових pH [Ag^+]/[Цит]. Водний розчин [Ag^+]/[Цит] без додавання буферу має значення на рівні 7-7,8 (табл. 3.9).

Встановлено, що корегування вихідного pH розчину: збільшення $pH_{поч.}$ до 9-11 та зниження $pH_{поч.}$ до 3,0 не сприяє зменшенню середнього розміру НЧ чи збільшенню монодисперсності одержаних колоїдних розчинів. Навпаки спектри одержаних розчинів після плазмової оброки характеризуються відсутністю формування чітких піків ЛППР при відповідних довжинах хвиль 400-440 нм (присутні лише не виразні піки з широкими плечами). Розширення піка при $pH_{поч}$=3-5 і наявність широких «плечей» на кривій при λ=450-600 нм характеризують наночастинки значно більшого розміру (понад 50-100 нм за результатами розподілення за розміром), також наявність широких плечей може бути результатом як полідисперсності системи (часткової агрегації), так і асиметричності НЧ срібла.

З метою з'ясування закономірностей впливу сили та густини струму розряду на склад розчинів НЧС та їх характеристики було отримано зразки розчинів НЧС, оброблені плазмовим розрядом при більшому значенні сили струму (220 мА) в ланцюзі, але постійному часі дії плазмового розряду і тиску в реакторі.

Таблиця 3.6 – Вплив зміни pH при плазмохімічному формуванні НЧС срібла

pH р-ну	A від.од., λмак, нм, FWHM, нм.	Спектр	Розподілення за розміром за результатми СЕМ
3,0	3,1 430 -		
7 (без буферу)	3,0 410 70		
9	3,1 420 -		
11	3,0 420 -		

В роботі [430] авторами показано, що найбільший розмір катодної «плями» (S=0,9-1,0 см^2) спостерігається при відстані 8-10 мм від поверхні до анода та силі струму 180-220 мА. Встановлено, що збільшення сили струму при всіх досліджуваних співвідношеннях стабілізатора сприяє загальному розширенню ЛППР та формуванням подвійного піку при λ=420 нм та λ=475 нм за однаковий проміжок часу обробки розрядом плазми в порівнянні з спектром при рівних умовах однак при 120 мА (S=0,55-0,6 см^2). Одержані піки свідчать

про збільшення полідисперсності одержаного розчину НЧ срібла та присутність НЧ більшого розміру. Слід зазначити, що збільшення середнього розміру утворюваних НЧ майже в рази при підвищені сили струму з 120 мА до 220 мА спостерігалось і при дослідженнях без використання стабілізаторів [415].

Отже можна зробити висновок, що в досліджуваному типі плазмового розряду збільшення сили струму для синтезу наночастинк срібла не є доцільним.

В табл. 3.7 наведено узагальнені характеристики НЧ одержаних плазмовим методом із використання стабілізатора цитрату за технологічно доцільних умов.

Таблиця 3.7 – Узагальнена характеристика наносистем срібла одержаних плазмовим способом із використанням стабілізатора органічного типу

Показник	Значення
Концентрація (Ag^+), ммоль/л	0,3-3,0 ммоль/л
X=[Ag^+]/[СТАБ]	0,5–3,0
Положення ЛППР (A_{max}, нм)	400-420 нм
Розподілення за розміром, нм методом ДСР	14,0÷32,0
Розмір Ag НЧ, нм за методом ПЕМ	14,0÷28,0
Індекс полідисперсності	0,1-0,35 (помірно дисперсні)
Фазовий склад	Металічний Ag
Форма	Сферична, псевдосферична, трикутна
Дзета-потенціал, мВ	– 44,8÷–32,9
pH після синтезу	9,5-11,0

3.3.1.2 Одержання нанодисперсій срібла із застосуванням як стабілізатор альгіната натрію

Одним із широковживаних стабілізаторів класу натуральних полімерів є альгінати. Альгінат натрію (Na-Alg) - природний та гідрофільний аніонний полісахарид, що складається із залишків D-маннуронової і L-гулуронової кислот [66, 67, 415-420]. Як природний полісахарид характеризується біосумісністю та здатністю утворювати гелі при реакції з двовалентними катіонами. Це обумовлює всебічні його біологічні напрямках використання, таких як розробка сорбентів, тривимірних тканин/органів для тканинної інженерії, риштування для загоєння ран та платформи доставки ліків [1-9, 66, 67, 431-433]. Na-Alg широко використовується в хімічній, харчовій, фармацевтичний та інших промисловостях характеризуючи себе відносно низькою ціною, біосумісністю та клінічно визначеною відсутністю токсичності. Аналіз літературних даних літогляду також свідчить, що альгінат є одним з широко використовуваних для синтезу та стабілізації НЧС у розрізі сфер їх подальшого практичного використання в різних галузях.

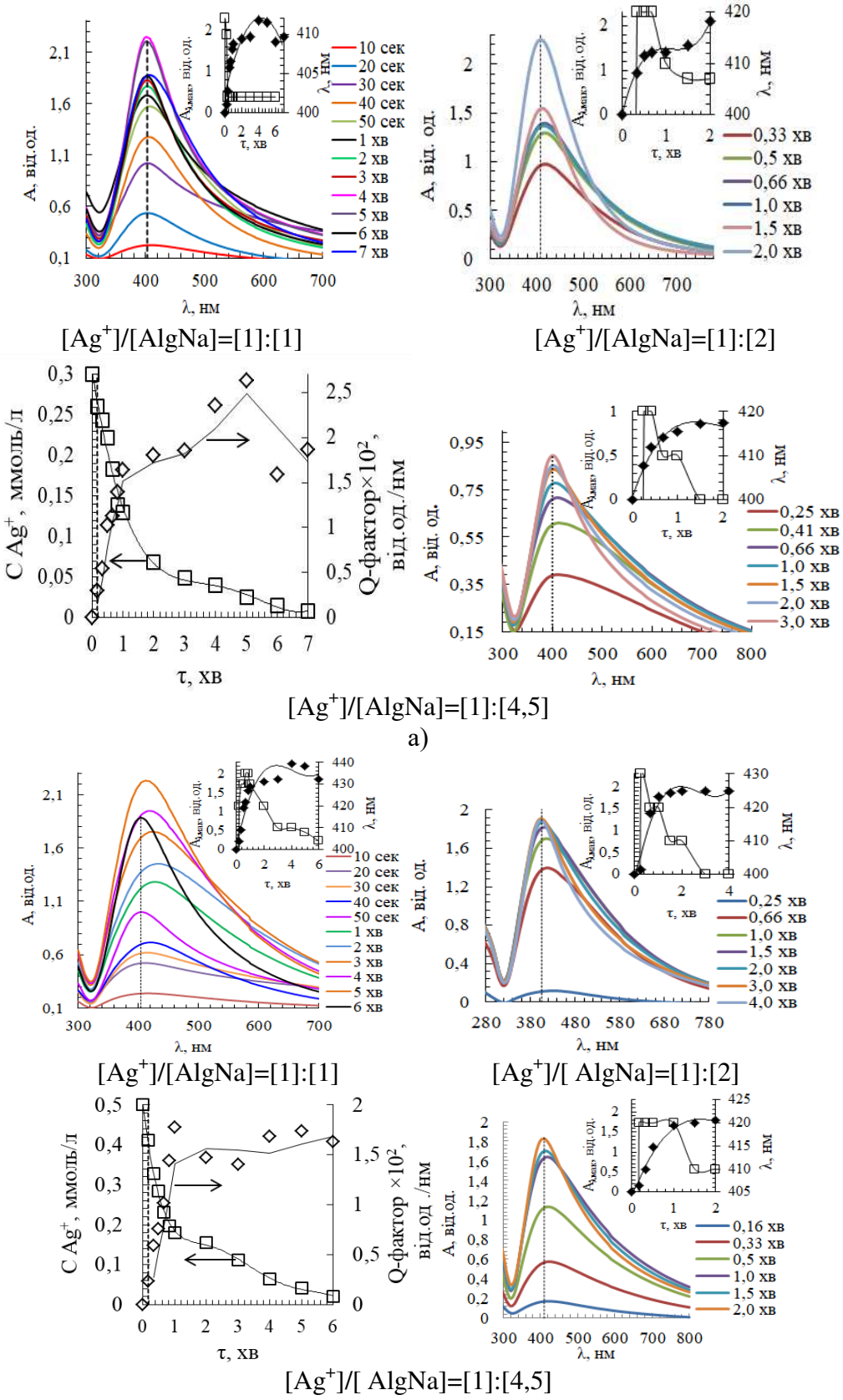
Здійснено дослідження закономірностей плазмохімічного одержання нанодисперсій срібла при застосуванні в якості стабілізатора представника класу натуральних водорозчинних полімерів альгінату натрію Na-Alg та факторів, що визначає їх характеристику (розмір, форма, ІПД, стабільність тощо) [434, 435].

Враховуючи попередні експериментальні дослідження слід було очікувати, що в умовах плазмової обробки Na-Alg буде діяти також переважно як стабілізатор і тому, одним з основних параметрів, що потребує дослідження це вплив співвідношення $[Ag^+]/[AlgNa]$ та початкової концентрації Ag^+ на закономірності формування та характеристики колоїдних систем срібла [431-433, 436-439].

На рис. 3.20-3.22 наведено спектри одержаних НЧС, зміна рівноважної концентрації Ag^+ та монодисперності (Q-фактора) залежно від тривалості дії розряду плазми на розчин нітрату срібла при різному співвідношенні [Ag^+/AlgNa] мас. % та різних початкових концентраціях Ag^+. Умови експерименту були наступними: параметри розряду плазми I = ~120±3 мА, P = 0,08 МПа.

За комплексиним аналізом взаємозв'язку між оптичними властивостями наночастинок срібла (смуги ЛППР), поверхневими характеристиками та розподілом НЧ за розмірами вствновлено ряд закономірностей формування НЧ та характерних одержаним наносистемам з данним типом стабілізатора. Відтак загальна оцінка спектрів прі даному типи стабілізаторів близька до тих, що були одержані при використанні стабілізатора іншого типу. Встановлено, що в досліджуваному діапазоні початкових концентрацій (Ag^+=0,3-3,0 ммоль/л) розчинів прекурсору та часових інтервалах (τ=0,18-7,0 хв.) впливу розряду плазми на водні розчини результатом є формування наносистем, у якій метал наносрібла знаходиться в нанорозмірному стані (наночастинки Ag у водному середовищі). Зі спектрів видно, що при всіх досліджуваних початкових концентраціях та співвідношеннях [Ag^+]/[AlgNa]=[1]:[1]÷[4,5] мас. % в результаті дії плазмового розряду формуються виражені ЛППР в діапазоні λ=400-440 нм піки, що характеризують наявність НЧ срібла сферичної та псевдосферичної форми ~20÷60 нм.

Аналіз характеру зміни кінетичної залежності оптичної густини всіх досліджуваних зразків свідчить про спільну закономірність: збільшення $A_{\lambda мак}$ з збільшенням часу синтезу. Збільшення поглинання як функція часу є результатом прогресивного утворення більшої кількості AgНЧ з однаковими сферичними/псевдосферичними морфометричними характеристиками (оскільки не відбувалось значних відмінностей у спектрах $A_{\lambda max}$-час).



[Ag^+]/[AlgNa]=[1]:[1] [Ag^+]/[AlgNa]=[1]:[2]

[Ag^+]/[AlgNa]=[1]:[4,5]

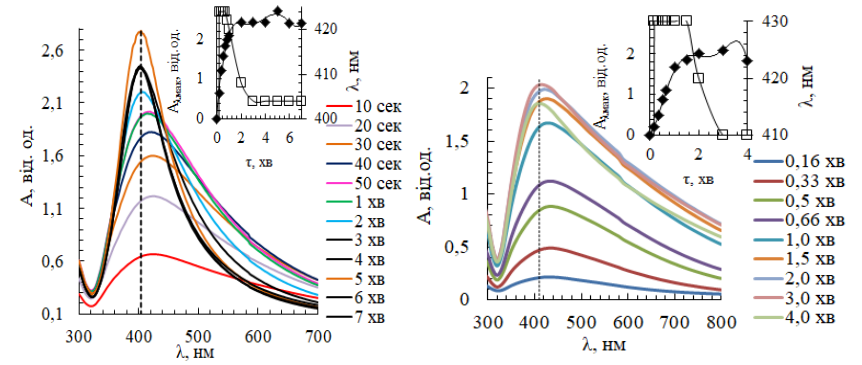
а)

[Ag^+]/[AlgNa]=[1]:[1] [Ag^+]/[AlgNa]=[1]:[2]

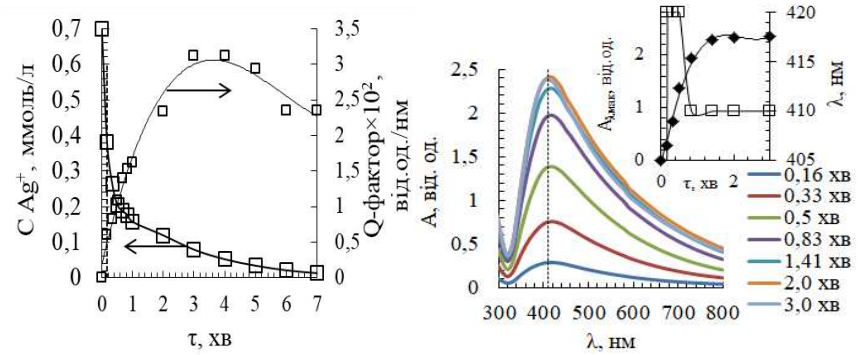
[Ag^+]/[AlgNa]=[1]:[4,5]

б)

Рисунок 3.20 – Спектри одержаних розчинів НЧС, зміна концентрації Ag^+ та Q-фактора залежно від тривалості дії розряду плазми при різних співвідношеннях [Ag^+/AlgNa] мас. для Ag^+ (а) 0,3 ммоль/л та (б) 0,5 ммоль/л

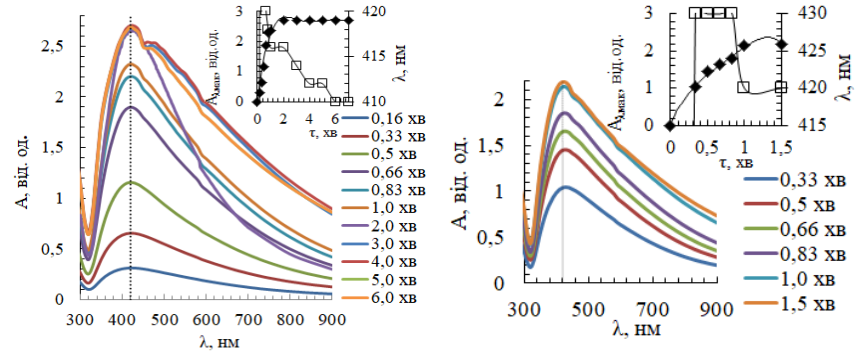


$[Ag^+]/[AlgNa]=[1]:[1]$ $[Ag^+]/[AlgNa]=[1]:[2]$

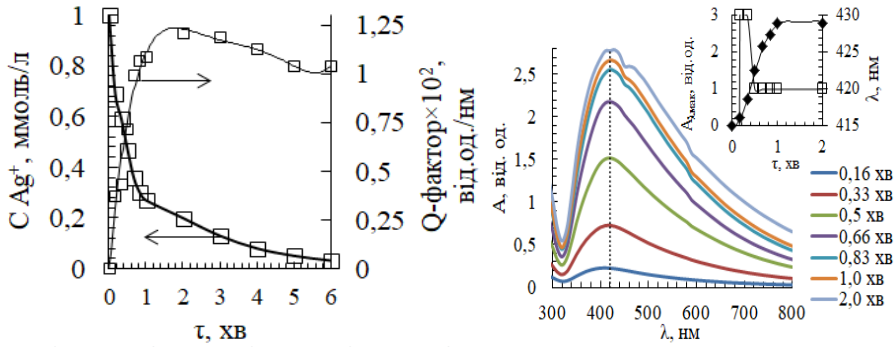


$[Ag^+]/[AlgNa]=[1]:[4,5]$

а)



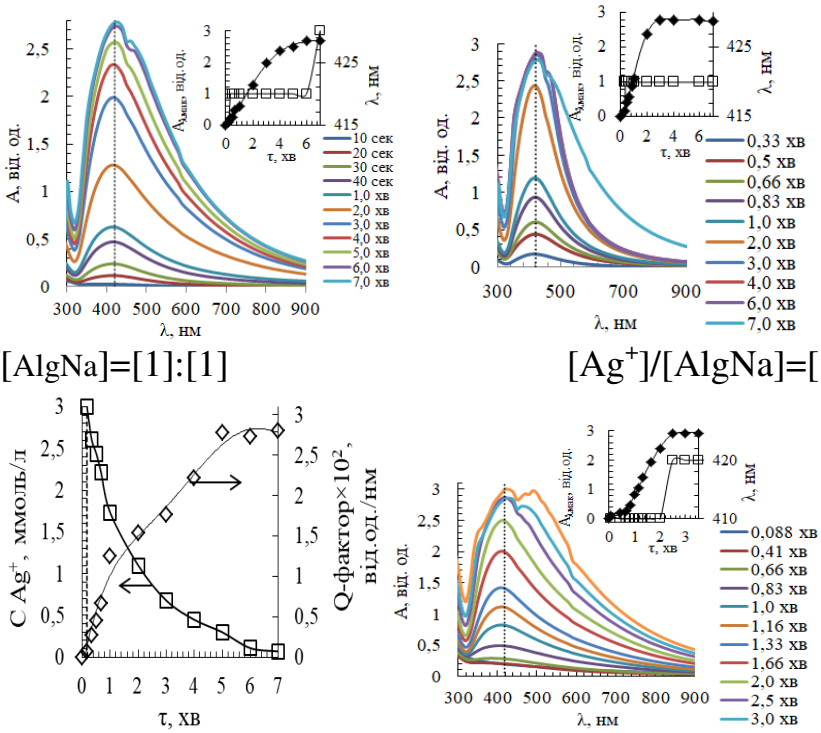
$[Ag^+]/[AlgNa]=[1]:[1]$ $[Ag^+]/[AlgNa]=[1]:[2]$



[Ag+]/[AlgNa]=[1]:[4,5]

б)

Рисунок 3.21 – Спектри одержаних розчинів НЧС, зміна концентрації Ag^+ та Q-фактора залежно від тривалості дії розряду плазми при різних співвідношеннях $[Ag^+/AlgNa]$ мас. для Ag^+ 0,7 (а) та 1,0 ммоль/л (б)



$[Ag^+]/[AlgNa]=[1]:[1]$ $[Ag^+]/[AlgNa]=[1]:[1]$

$[Ag^+]/[AlgNa]=[1]:[4,5]$

Рисунок 3.22 – Одержані спектри, зміна концентрації Ag^+ та Q-фактора від тривалості дії розряду плазми при співвідношеннях $[Ag^+/AlgNa]$ мас. для C_{Ag+} 3,0 ммоль/л

Подібна закономірність спостерігається під час дослідження всіх зразків. Хоча, як видно, еволюція в часі залежить від значень початкових концентрацій Ag^+ та співвідношень $[Ag^+]/[AlgNa]=[1]:[1]\div[4.5]$. Також з одержаних даних видно, що зростання НЧ Ag має сигмоїдальний характер, який зазвичай спостерігається в автокаталітичних процесах, коли іонне срібло (Ag^+) відновлюється на поверхні зростаючих кластерів Ag^0. Це узгоджується з результатами квантово-хімічних розрахунків, щодо закономірностей формування і росту НЧ. Встановлено, що для всіх зразків початок утворення НЧ Ag (час індукції) в усіх досліджуваних умовах однаковий у всіх зразків і становить до ~10 сек. Дані свідчать, що реакція росту НЧ починається не під дією альгінату, що може виступати й в якості відновника, а під дією реакційних сполук, що продукуються плазмовим розрядом.Також аналіз характеру зміни кінетичної залежності оптичної густини всіх досліджуваних зразків свідчить про спільну наявність умовно «критичного» часу плазмової обробки ($\tau_{кр}$).

В період синтезу до $\tau_{кр}$ оптична густина стрімко зростає з одночасним інтенсивним зниженням рівноважної концентрації катіонів срібла в оброблюваній системі. За показником Q-фактора видно, що у цей період відповідно збільшується і монодисперсність розчинів, що свідчить про ріст НЧ в системі. Залежно від збільшення початкової концентрації $[Ag^+]$ цей час $\tau_{кр}$ закономірно збільшується з ~1 до 3 хв. Після проходження цього періоду продовжується ріст НЧ в системах, що видно по повільному зменшенню рівноважної концентрації Ag^+. Проте оптична густина в цей період у всіх зразках змінюється вже не суттєво (на 0,2-0,5 від. од). Цей період також можна умовно розділити на дві частини. В першій відбуваються фінальні процеси стабілізації НЧ і в зразках спостерігається зсув λмак ЛППР в короткохвильову зону на ~5-10 нм, що характеризує суттєве зменшення середнього розміру НЧ в системі або/відсутність будь-яких змін. Здійснення синтезу після проходження цього етапу призводить до укрупнення НЧ в системі з відповідним формуванням додаткових піків в довгохвильовій зоні, або розширення плеча ЛППР.

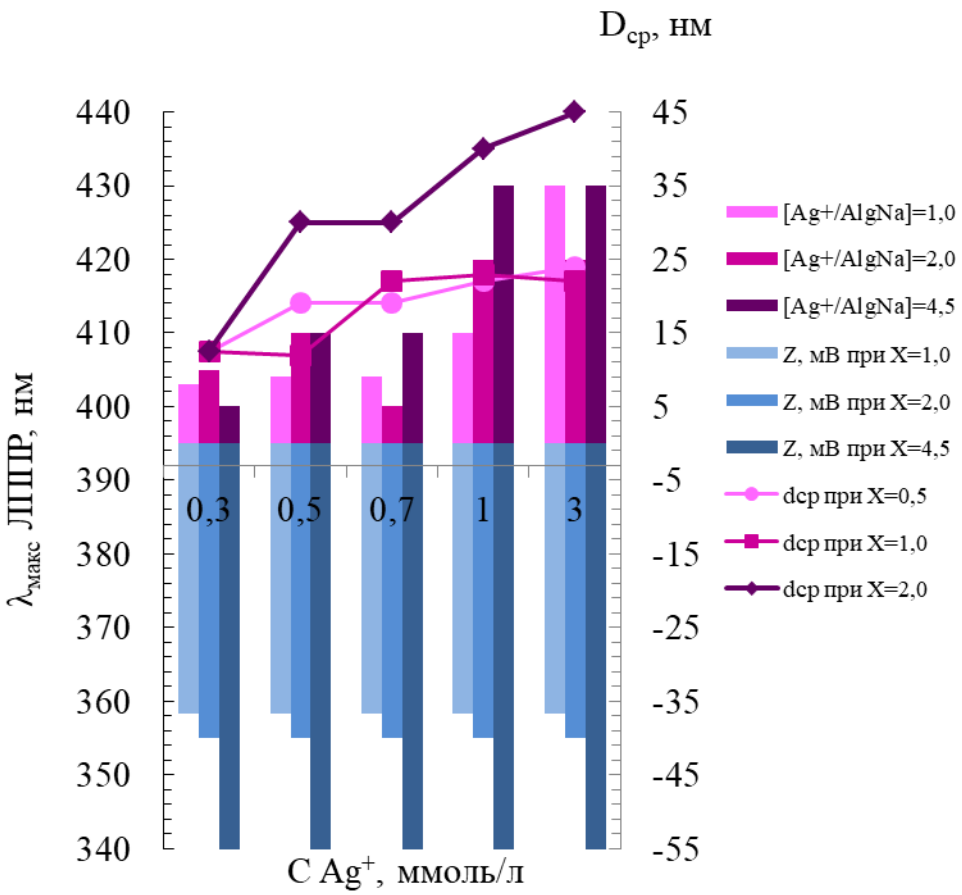
Аналіз зміни рівноважної концентрації в досліджуваних системах свідчить, що рівноважна концентрація іонів знижується впродовж всього терміну обробки розчину розрядом плазми. В той час як, порівняння змін оптичної густини та рівноважної концентрації Ag^+ показує, що максимум оптичної густини в цей час може і не змінюватись, а ширина піка збільшуватись.

За отриманими експериментальними даними зниження рівноважної концентрації Ag^+ для досліджуваних початкових концентрацій 0,3-3,0 ммоль/л та співвідношень $[Ag^+]/[AlgNa]=[1]:[1]\div[4,5]$ мас. розраховано значення спостережуваної константи швидкості плазмохімічного формування (росту) наночастинок срібла. Встановлено, що реакція відповідає першому порядку: $k = 0,43$ хв$^{-1}$(R^2=0,98) для $[Ag^+]/[AlgNa]=[1]:[1]$; $k = 0,55$ хв$^{-1}$ (R^2=0,98) для $[Ag^+]/[AlgNa]=[1]:[2]$; $k = 0,6$ хв$^{-1}$ (R^2=0,97) $[Ag^+]/[AlgNa] =[1]:[4,5]$. Порівняння визначених констант з даними плазмохімічного синтезу НЧ без використання

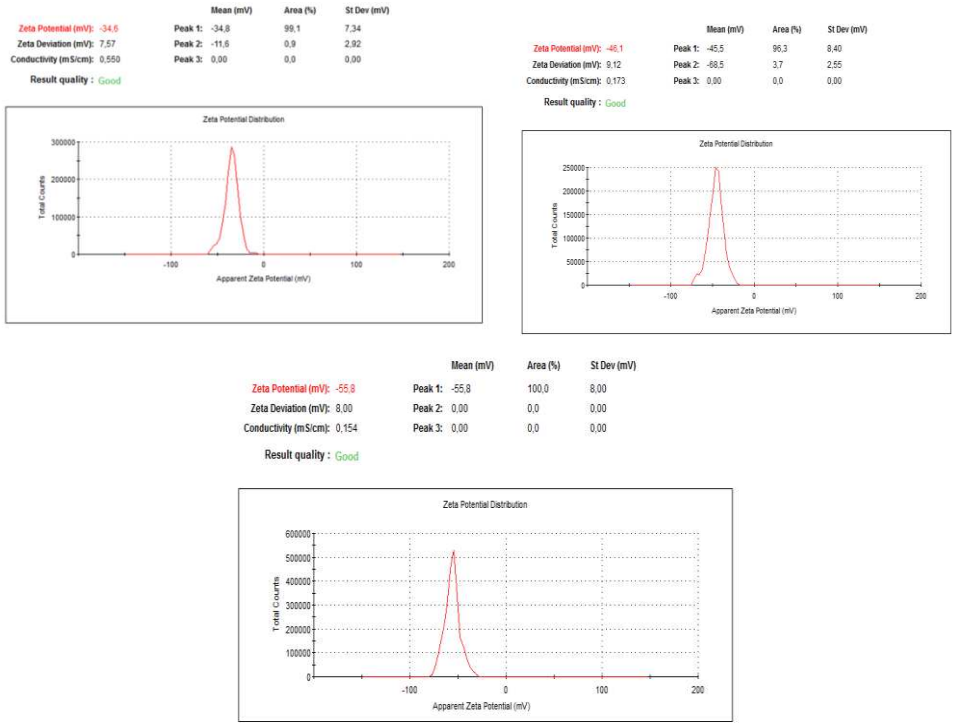
реагенту стабілізатора свідчить про близькість значень (0,41 $хв^{-1}$ без стабілізатора). Таким чином, підтверджується переважна стабілізуюча дія альгінату натрію в умовах плазмового синтезу НЧ і він діє переважно як стабілізатор при формуванні НЧС.

Аналіз зміни рівноважної концентрації Ag^+ від тривалості дії розряду плазми для досліджуваних систем свідчить, про майже повне (на ~96-98%) зниження вмісту Ag^+ за 3-5 хв обробки. За отриманими даними також видно, що при всіх досліджуваних початкових концентраціях прекурсору та при різному (близькому) мольному співвідношенні Ag^+/AlgNa = X мас. (X= 1-2÷4,5) в цей період фіксуються тенденції або до формування розширеного піка ППР та/або зниження оптичної густини з одночасним зниженням Q-фактора. Встановлено, що для всіх систем найбільш інтенсивним проміжком часу відновлення Ag^+ до Ag^0 є період синтезу 1-2 хв (понад 50÷80% Ag^+ відновлюється) при [Ag^+]/[AlgNa]=[1]:[1] та до 1 хв при збільшенні співвідношення X=2÷4,5. Після цього інтенсивність відновлення Ag^+ знижується у порівнянні із попереднім періодом. Таке явище вірогідно обумовлено деяким інгібуванням процесу росту НЧ через підкислення середовища ($NO/NO_2/NO_3$), як було продемонстровано раніше при використанні цитрату як стабілізатора.

Експериментальні дані зміни pH розчину від тривалості обробки свідчать, що в результаті обробки загальне значення переходить до 2,3 -2,5 і найбільш інтенсивне зниження спостерігається саме в початковий період до 1 хв У сукупності такі зміни свідчить про зниження монодисперсності утворюваних колоїдних систем та формування НЧ з більшим розподіленням за розміром за рахунок їх укрупнення на стадії остаточної стабілізації. Узагальнені дані впливу мольного співвідношення прекурсор/стабілізатор [Ag^+]/[AlgNa]=[1]:[1]-[1]:[4,5] мас.% при різних Ag^+ на розмірні характеристики НЧ в системах за ЛППР та результати визначення стабільності одержаних наносистем представлено на рис. 3.23.



а)



б)

Рисунок 3.23 – Вплив мольного співвідношення прекурсор/стабілізатор $[Ag^+]/[AlgNa]=[1]:[1]-[1]:[4,5]$ мас. на розмірні характеристики НЧ в системах за ЛППР (а) та стабільність (дзета-потенціал) одержаних наносистем (б)

З одержаних даних встановлено, що синтез при різних співвідношеннях $[Ag^+]/[AlgNa]=[1]:[0,5]\div[1]:[2]$ при збільшенні концентрацій прекурсору $Ag^+=$ 0,3÷3,0 ммоль/л обумовлює поступове збільшення піка ЛППР в діапазоні 403÷420 нм, що характерно НЧ з $d_{ср}\leq$12,5-40 нм.

Результати дослідження стабільності одержаних колоїдних розчинів срібла свідчать, що всі одержані системи НЧС $[Ag^+]/[AlgNa]=[1]:[1]\div[1]:[4,5]$ не схильні до агрегації. Відтак ζ – потенціал становить –34,8 та –55,0 мВ, відповідно (рис. 3.23 (б)). Стабілізуючу дію альгінату натрію за електростатичним типом стабілізації при формуванні НЧС підтверджена аналізом ІЧ-спектроскопії (табл. 3.8).

Таблиця 3.8 – ІЧ спектроскопія зразків наносистем срібла

Смуги поглинання, $см^{-1}$		Ідентифікація	
Альгінат	Альгінат/Ag (спостережувані зміни)	Альгінат	Альгінат/AgНЧ
1591-1593$см^{-1}$	Зміщення до 1640 $см^{-1}$ (зниження інтенсивності)	$\nu_{ас}$(COO-R)	зв’язком COOH груп з НЧ (CH_3COOAg)
1412 $см^{-1}$	(значне зниження інтенсивності)	$\nu_{сим}$ (COO-R)	зв’язком COOH груп з НЧ (CH_3COOAg)
1016 та 1078 $см^{-1}$		C=O та C-O-C	–
1327–1370 $см^{-1}$		ν C–O	–
3200-3600 $см^{-1}$	–	ν (OH) молекули води	ν (OH) молекули води

У спектрах альгінату AlgNa пік між 3200-3600 $см^{-1}$ відповідає деформаційним коливанням зв'язку гідроксильної групи. Піки при 1412 $см^{-1}$ і 1591 $см^{-1}$ характеризують -COO- симетричні і асиметричні деформаційні коливання, відповідно. Малий і розширений пік в діапазоні 1327–1370 $см^{-1}$ можна пояснити зв'язком C–O. Два піки на довжинах хвиль 1016,5 $см^{-1}$ та

1078 $см^{-1}$ характерні деформаційним коливанням C=O та C–O–C. Піки поглинання в діапазоні 1030–1200 $см^{-1}$ є характерними природному полісахариду. Порівнюючи спектр альгінату з Ag НЧС/Alg, можна спостерігати значне зміщення положення хвилі від 1591 $см^{-1}$ для альгінату до 1640 $см^{-1}$ для Ag НЧС, зі зменшенням інтенсивності. Цей зсув підтверджує взаємодію кисню карбоксильних груп в структурі альгінату з Ag НЧС. Зсув піка в інтервалі 3200-3500 $см^{-1}$ був незначним, але зменшення інтенсивності було різким. Зміна положення та інтенсивності пов'язана з ймовірною взаємодії Ag НЧС і гідроксильних груп альгінату. Одиночний, розширений пік від 1017 $см^{-1}$ до 1084 $см^{-1}$ можна віднести до хімічного перетворення в процесі відновлення Ag^+ до Ag^0 [433-441]. При синтезі НЧС карбоксильні групи альгінату натрію можуть електростатично взаємодіяти з Ag^+, утворюючи комплекс.

Відтак в умовах дії плазмового розряду вірогідно формуються зародки Ag^0, стабілізовані AlgNa (3.7-3.12) [439-441].

$$Ag^+_{(aq)} + \text{Na-Alg}_{(aq)} \rightarrow [Ag\ (\text{Na-Alg})]^+_{(aq)} \quad (3.7)$$

$$H_2O \rightarrow H\cdot + \cdot OH \quad (3.8)$$

$$\cdot OH + RH \rightarrow R\cdot + H_2O\ [(\text{Na-Alg})] \quad (3.9)$$

$$R\cdot + Ag^+ \rightarrow Ag^0 + R\cdot + H + [\text{Na-Alg})]^+ \quad (3.10)$$

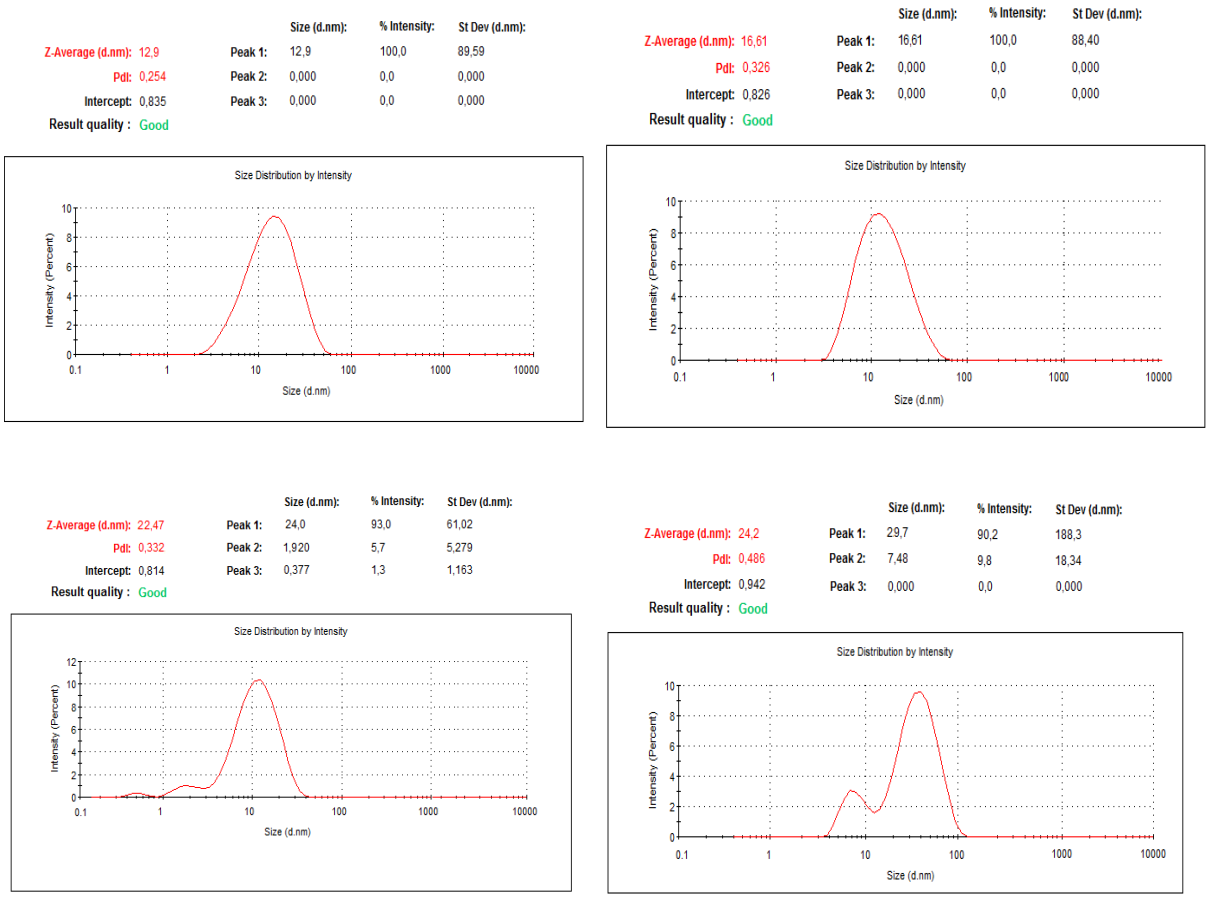
$$H\cdot + Ag^+ \rightarrow Ag^0 + H \quad (3.11)$$

$$[(\text{Na-Alg})]_{(aq)}]^+ + AgNO_{3(aq)} \rightarrow [Ag^I/\ \text{Na-Alg})]^+_{(aq)} + NO_3^-{}_{(aq)} \quad (3.12)$$

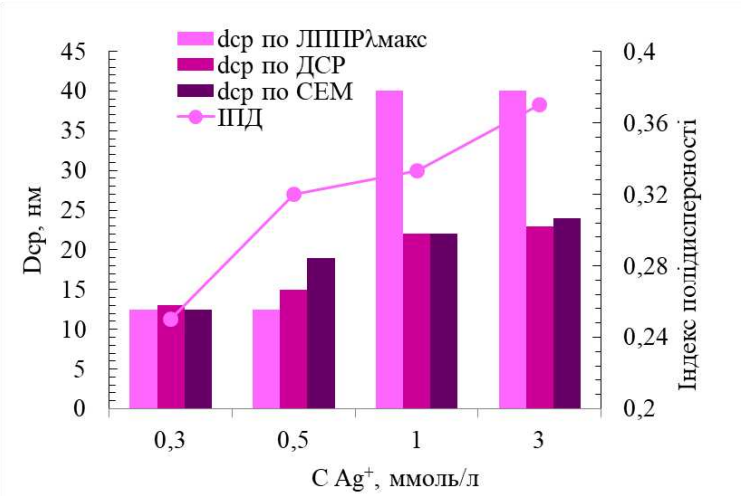
(Na-Alg) матриця Ag^+ у складі матриці (Na-Alg)

Для додаткового встановлення взаємозв’язку максимуму ЛППР, розмірних та морфологічних та інших характеристик НЧ в системах, плазмохімічно одержані системи при X=1, були додатково досліджено рядом методів: динамічне світлорозсіювання у комплексі зі скануючою та просвічуючою мікроскопією.

Узагальнені дані розмірних характеристик наносистем срібла визначені різними методами та їх порівняння між собою представлено на рис. 3.24 та 3.25.

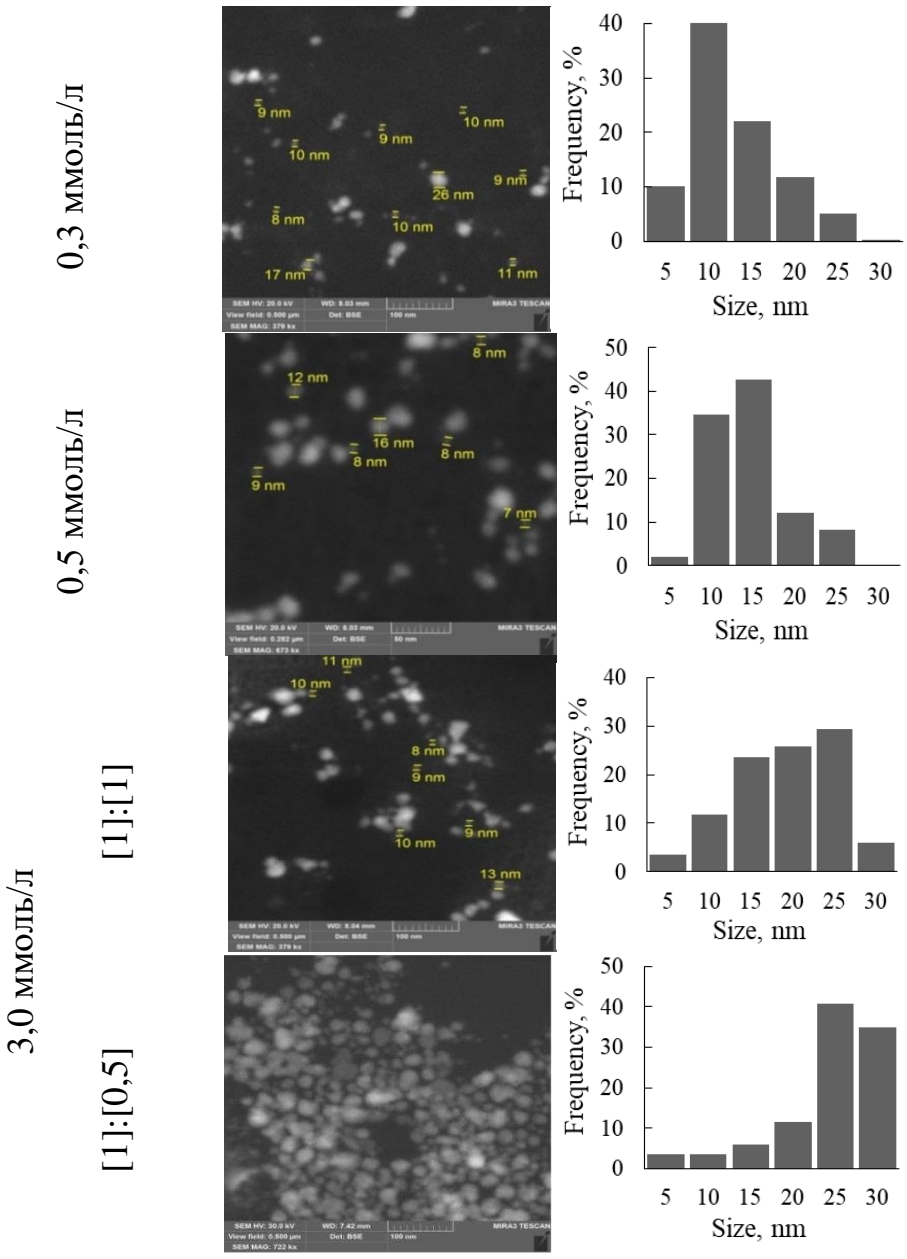


а)

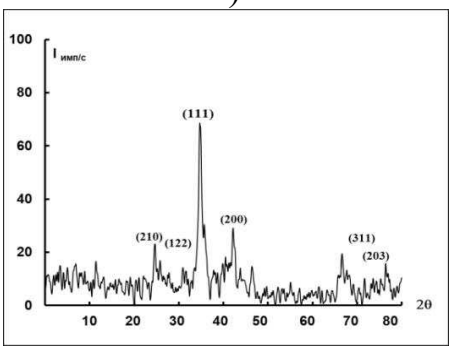


б)

Рисунок 3.24 – Розмірні характеристики та ІПД одержаних НЧС методом ДСР для різних вихідних Ag^+ при X=[Ag^+]/[AlgNa]=[1] мас. а) залежність розміру наночастинок за різними методами аналізувід вихідної концентрації прекурсору (б)



а)



б)

Рисунок 3.25 – СЕМ-зображення з гістограмами розподілення за розміром при різних Ag^+ (а), рентгеноструктурний аналіз (сухий зразок) (б) одержаних НЧС при співвідношенні $X_{Ag^+/Alg}$=[1]:[1]

Отримані данні розмірних характеристик різними методами відповідно до ISO 20660 для різних вихідних концентрацій прекурсору узгоджується з даними кореляції максимуму ЛППР для відносно низьких концентрацій Ag^+ ≤0,3÷0,7. В той час, як при більших вихідних Ag^+≈1,0÷3,0 середній розмір НЧ визначений різними методами СЕМ/ПЕМ є значно меншим (майже 2 рази) ніж за співвідношенням максимуму ЛППР (30-40 нм).

Встановлено, що для систем одержаних при X=1 середній розмір НЧ срібла утворених під дією плазмового розряду збільшується при підвищенні початкових концентрацій прекурсору: $d_{ср}$≤11 нм для Ag^+ ≤0,3 ммоль/л; $d_{ср}$≤11,0–13,0 нм при Ag^+≈0,3,÷0,5; $d_{ср}$≤22,0-23,0 нм при Ag^+≈1,0÷3,0. Визначений індекс полідисперсності для цих систем 0,3-0,37, що характерно помірно дисперсному розподіленню НЧ в системах [37, 38]. Факт помірної монодисперсності підтверджується і зображеннями СЕМ на яких чітко видно одночасну присутність більших та менших за розміром НЧ (рис. 3.25).

Також на кривих розподілу НЧ за розміром методом ДСР фіксуються умовно широкі піки, а в деяких присутні 2 піки з більшим та меншим розміром НЧ (рис. 3.24 а). Формування металічної фази НЧ в розчинах в результаті плазмохімічного синтезу підтверджено результатами елементного, рентгенофазового методів аналізу.

Фазовий склад одержаних зразків металевих дисперсій срібла було також досліджено рентгеноструктурним аналізом (рис. 3.31). При 13,91° та 22,01° відповідають структурі NaAlg. Піки при значеннях 2Θ 27,0°, 32,16°, 38,12°, 44,3°, 77,5°, 85,26 ° можна віднести до точок (210), (122), (111), (200), (311), (203) кристалічних площин гранецентрованої кубічної кристалічної структури металевого срібла. Інтенсивність піків свідчить про високий ступінь кристалічності наночастинок срібла.

За даними експериментально визначеного середнього розміру НЧС розраховано концентрацію отриманих НЧС. Відтак концентрація одержаного розчину НЧС при технологічно доцільних умовах становить порядку $8{,}95\times10^{-8}$ моль/л (89,5 нМ) ÷ $21{,}5\times10^{-8}$ моль/л (215,0 нМ). З встановлених кількісних

характеристик одержаних наносистем розрахунковим та експериментальним методами. Спостерігається закономірність, що при збільшенні вихідної концентрації прекурсору концентрація НЧ (часток/мл) є близькою, хоча повинна була б збільшуватись. Подібна закономірність обумовлена збільшенням розміру НЧ в одержаних розчинах, що зменшує їх концентрацію.

Як було вже продемонстровано pH, є одним із факторів, що може впливати на формування та характеристики НЧ срібла. Вище вже було продемонстровано що, початковий pH розчину впливає на розмірні характеристики НЧ срібла. Водний розчин альгінату натрію має значення на рівні 7-7,8. Встановлено що збільшення та зменшення значення pH в лужне та кислотне значення середовища не сприяє суттєвій зміні інтенсивності оптичної густини одержаних розчинів, натомість спостерігається значна зміна піка ППР, що свідчить про збільшення НЧ за розміром та значення їх полідисперсності.

Дослідження авторів [205] показують, що тиск в газорідинному реакторі в процесі плазмового впливу на розчини є одним зі значущих факторів, що впливає на головні показники цільового продукту (розмір, полі дисперсність). Така закономірність пояснюється на підставі розгляду процесів іонізації молекул газової фази і їх реакцій в рідкій фазі. Згідно з дослідженням [212], чим вище тиск в реакторі, тим вище повинна бути концентрація іонізованих молекул в газовій фазі та, відповідно, вище їх вміст в розчині. Очевидно, що зі збільшенням концентрації радикальних частинок на границі розділу розчин-газ і при поверхневому шарі розчину зростає вірогідність реакцій синтезу цільових продуктів. З метою з'ясування закономірностей впливу тиску в плазмохімічному реакторі на склад і властивості наночастинок срібла були отримані зразки розчинів, оброблених плазмовим розрядом при різному тиску, але постійній силі струму в ланцюзі (рис. 3.26). (Умови експерименту: $[Ag^+]/[AlgNa$ =[1]:[2] для Ag^+ 3,0 ммоль/л для значення 0,05 та 0,08 МПа). З одержаних спектрів було побудовано криві залежності оптичної густини та монодисперсності в залежності від тривалості впливу КНП і тиску в реакторі.

Згідно з даними рис. 3.26, вміст НЧС в розчині в процесі його плазмової обробки безперервно зростає і з ростом тиску в реакторі також збільшується. Видно, що криві побудовані для різних значень t, мають форму кривих насичення. Проте з урахуванням умови виконання $Ag^0_{мак}= Ag^+_{мін}$ з графіків зміни рівноважної концентрації Ag^+ при різних значень тиску в реакторі можна провести лінію оптимального часу обробки.

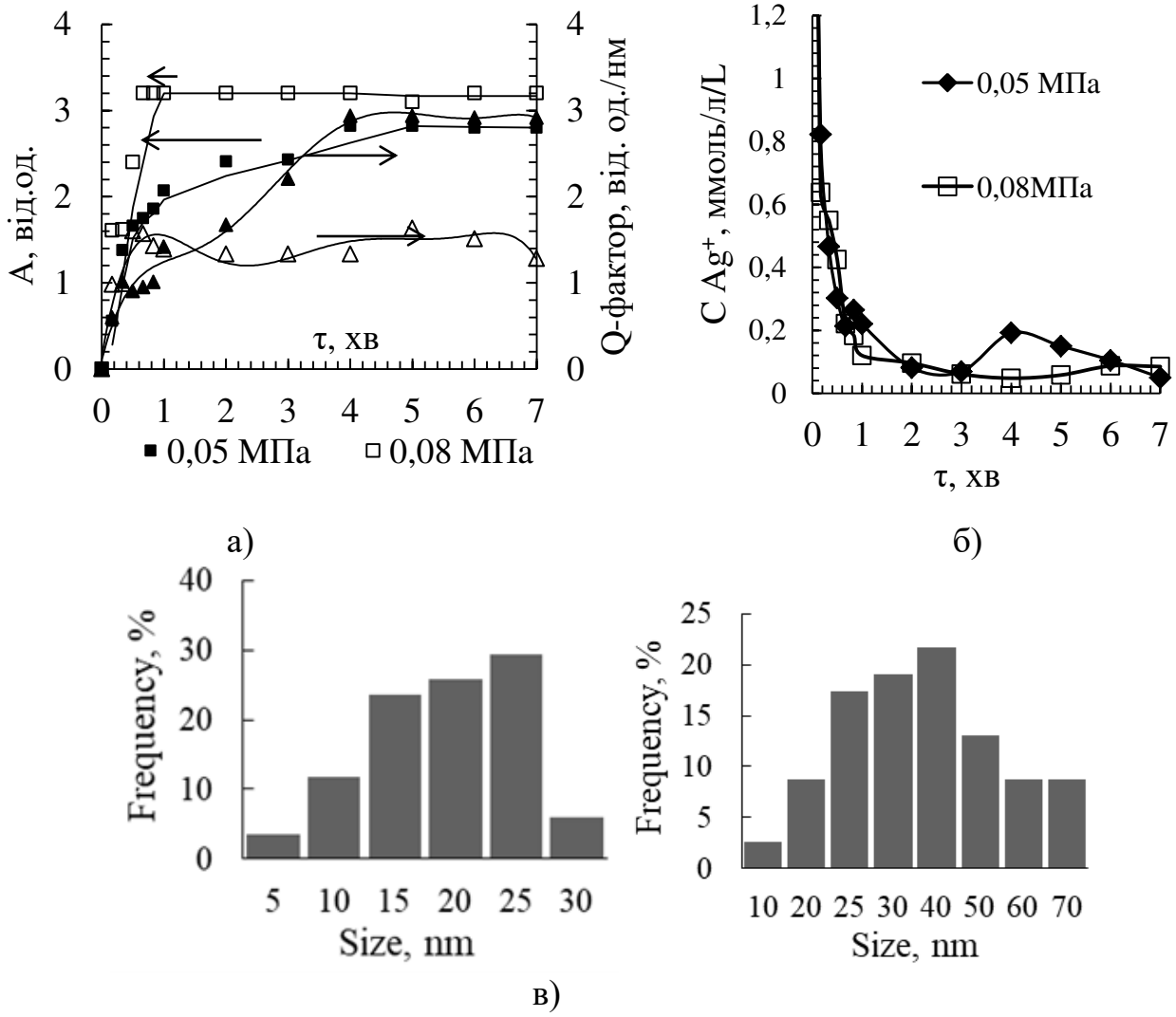


Рисунок 3.26 – Вплив тиску в газорідинному реаторів на оптичну густину та моно дисперсність (Q-фактор) за спектрами (а), рівноважну концентрацію (б) та розподілення за розмром НЧ срібла

Очевидно, що з ростом тиску повинні збільшуватися швидкості всіх реакцій, що протікають за участю катіон-радикальних частинок. Справедливість цього рівняння добре підтверджується отриманими вище експериментальними даними. Таким чином, результати виконаних досліджень свідчать про доцільність здійснювати синтез НЧ плазморідинним способом із при вакуумі у газовому просторі ≥ 0,08МПа.

В табл. 3.9 наведено узагальнені характеристики НЧ одержаних плазмовим методом із використання стабілізатора альгінату натрію за технологічно доцільних умов.

Таблиця 3.9 – Узагальнена характеристика плазмохімічно одержаних наносистем срібла із використанням стабілізатору – натуральних полімерів (альгінат натрію)

Показник	Значення
Концентрація (Ag^+), ммоль/л	0,3-3,0 ммоль/л
Положення ЛППР (A_{max}, нм)	410-420 нм
Розподілення за розміром, нм методом ДСР	12,0÷24,0
Розмір Ag НЧ, нм за методом ПЕМ	10,0÷25,0
Індекс полідисперсності	0,25-0,4 (помірно дисперсні)
Фазовий склад	Металічний Ag
Форма	Сферична, псевдосферична
Дзета-потенціал, мВ	– 35,0÷–55,0
pH після синтезу	2,3-2,5

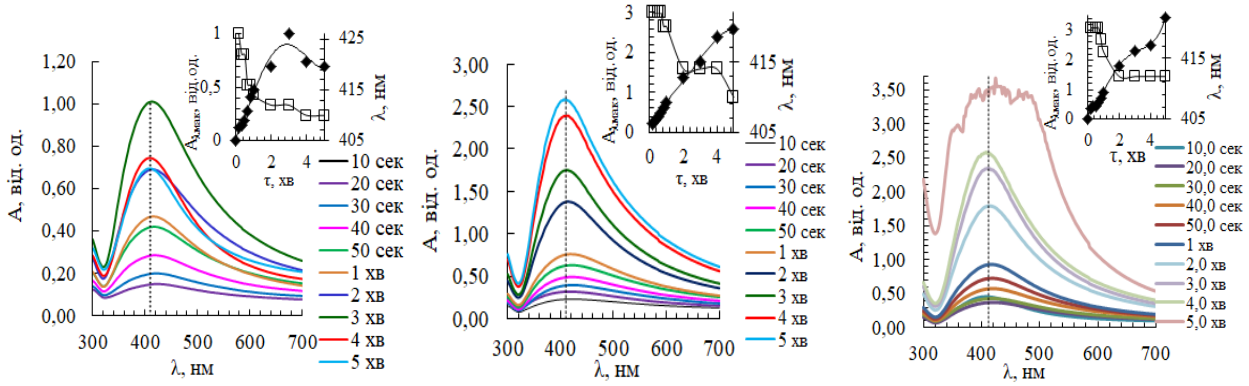
Підсумовуючи можна зробити висновок, що досліджуваний тип стабілізатора на прикладі альгінату натрію є ефективним стабілізатором під час синтезу методом обробки вихідного розчину прекурсору розрядом катодного типу.

3.3.1.3 Одержання нанодисперсій срібла із застосуванням як стабілізатор натрію карбоксиметилцелюлози

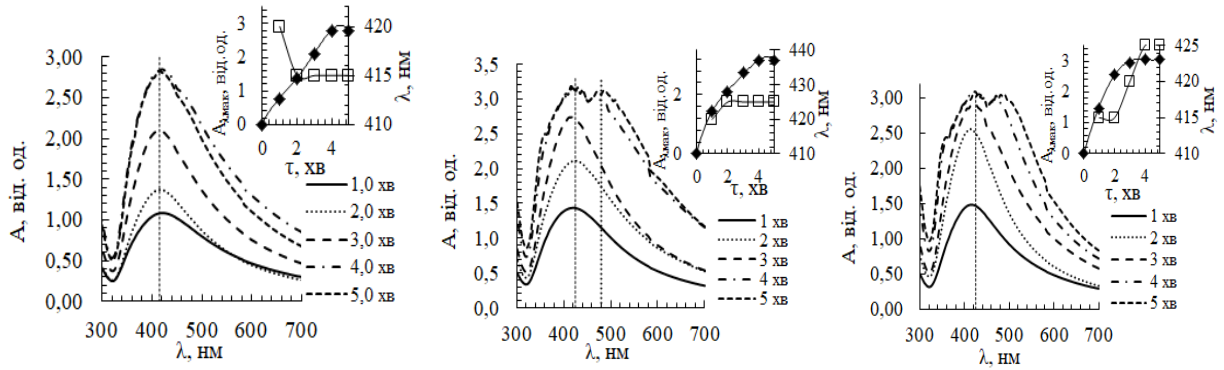
Целюлозні природні полімери сьогодні широко використовуються для синтезу та стабілізації різних видів наночастинок/наноматеріалів, зокрема і для НЧС. Дослідження стосовно впливу виду полімерного целюлозного матеріалу на ступінь формування НЧС (відновлення іонів срібла) та властивості (антибактеріальні, антиоксидантні, вивільнення іонів у водне середовище тощо) свідчать про неоднакові показники щодо цих характеристик [441-445]. Однак зазначається, що стабілізуюча дія целюлозних полімерів з ряду: етилцелюлоза, метилцелюлоза та гідроксипропілметилцелюлоза не відрізняється. Враховуючи, що в умовах плазмового формування НЧС, як було показано в попередніх дослідження, реагенти подвійної дії відновники/стабілізатори діють лише як стабілізатор, то вибір досліджуваного виду природного полімеру було здійснено на підставі літературних даних щодо властивостей НЧС одержаних при різних натуральних полімерах [438, 439]. Проаналізувавши світовий досвід було виявлено [441-445], що найбільш використовуваними є солі карбоксіметилцелюлози, а саме натрієва сіль карбоксиметилцелюлози (КМЦ). КМЦ – це напівсинтетичний полісахарид, отриманий з натуральної полімерної целюлози, яка зазнає часткового заміщення своїх целюлозних гідроксиметильних груп (RCH_2OH) карбоксиметильними (RCOOH) групами [441-445]. КМЦ зазвичай добре водорозчинна, і у водному розчині «завантажується» металевими іонами у вигляді Ag^+ за допомогою простої реакції витіснення Na^+. Було проведено аналогічний до попередніх стабілізаторів комплекс досліджень, щодо визначення закономірностей формування та характеристик НЧС в присутності стабілізатора органічного класу (полімер) – карбоксиметил целюлози (КМЦ) [446].

На рис. 3.27 наведено спектри одержаних колоїдних розчинів НЧС від тривалості дії розряду плазми на вихідний розчин при різному співвідношення $[Ag^+]$/[КМЦ-Na]=[1:[0,25]÷[1]:[5] та сталій початковій концентрації Ag^+ для 0,5 та 3,0 ммоль/л. Загальні закономірності формування НЧ збігаються з даними наведеними в попередніх розділах. Встановлено, що при всіх досліджуваних співвідношеннях $[Ag^+]$/[КМЦ] при фіксованих початкових концентраціях прекурсору в результаті дії плазмового розряду на водний розчин Ag^+/КМЦ на спектрах формуються характерні піки ЛППР ($\lambda_{макс}$) при 409 – 420 нм, що відповідають НЧ срібла переважно сферичної форми. Узагальнені дані впливу мольного співвідношення прекурсор/стабілізатор $[Ag^+]$/[КМЦ]=[1]:[0,5]-[1]:[2] мас. при різних Ag^+ на розмірні характеристики НЧ в системах за ЛППР та результати визначення стабільності одержаних наносистем представлено на рис. 3.28. З одержаних даних встановлено, що синтез НЧ при різних співвідношеннях $[Ag^+]$/[КМЦ]=[0,25]÷[1]:[5] мас. при збільшенні концентрацій прекурсору Ag^+=0,3÷3,0 ммоль/л обумовлює не однакову закономірність. Відтак при низьких вихідних концентраціях Ag^+≤0,3 ммоль/л спостерігається сталий пік ЛППР в діапазоні λ=400÷410 нм, що характерно НЧ з $d_{ср}$≤12,5-30 нм. При умовно високих концентраціях прекурсору Ag^+=3,0 ммоль/л збільшення співвідношення $[Ag^+]$/[КМЦ] обумовлює формування піку ЛППР в діапазоні λ=410÷425 нм, що характерно НЧ з більшим розміром $d_{ср}$≤30-50 нм.

Результати досліджень стабільності одержаних колоїдних розчинів НЧ срібла свідчать, що всі одержані наносистеми при різному співвідношенні $[Ag^+]$/[КМЦ]=[1]:[0,5]÷[1]:[2] стабільні та не схильні до агрегації за рахунок карбоксилатних груп КМЦ шляхом електростатичного відштовхування. Відтак ζ – потенціал становить –31,9 та –56,9 мВ, відповідно (рис. 3.35). Отримане негативне значення зумовлене високим ступенем заміщення (СЗ) досліджуваного типу КМЦ. Збільшення розміру та агрегацію НЧ, що спостерігається на спектрах при збільшенні співвідношення до [1]:[1,5]~[1]:[5] можна пояснити наступним чином.

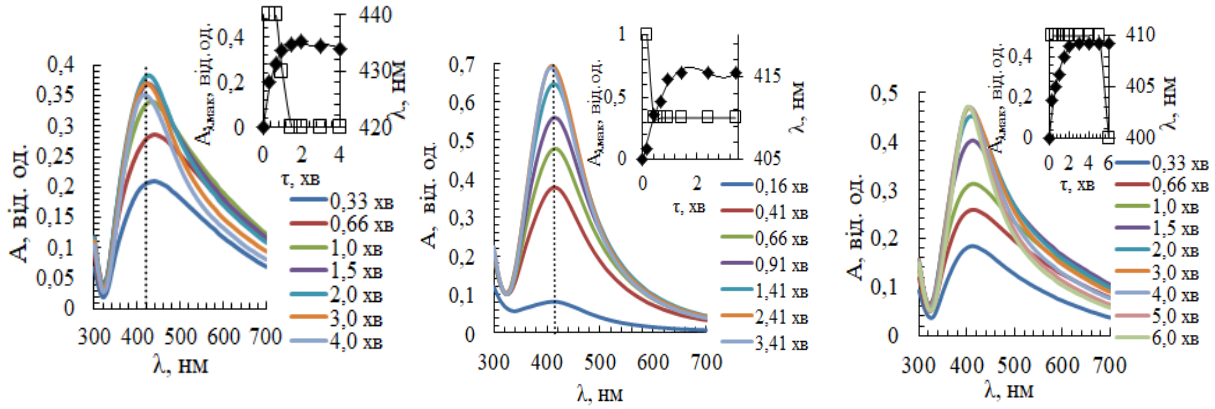


[1]:[0,25] [1]:[0,5] [1]:[1]



[1]:[1,5] [1]:[2,5] [1]:[5]

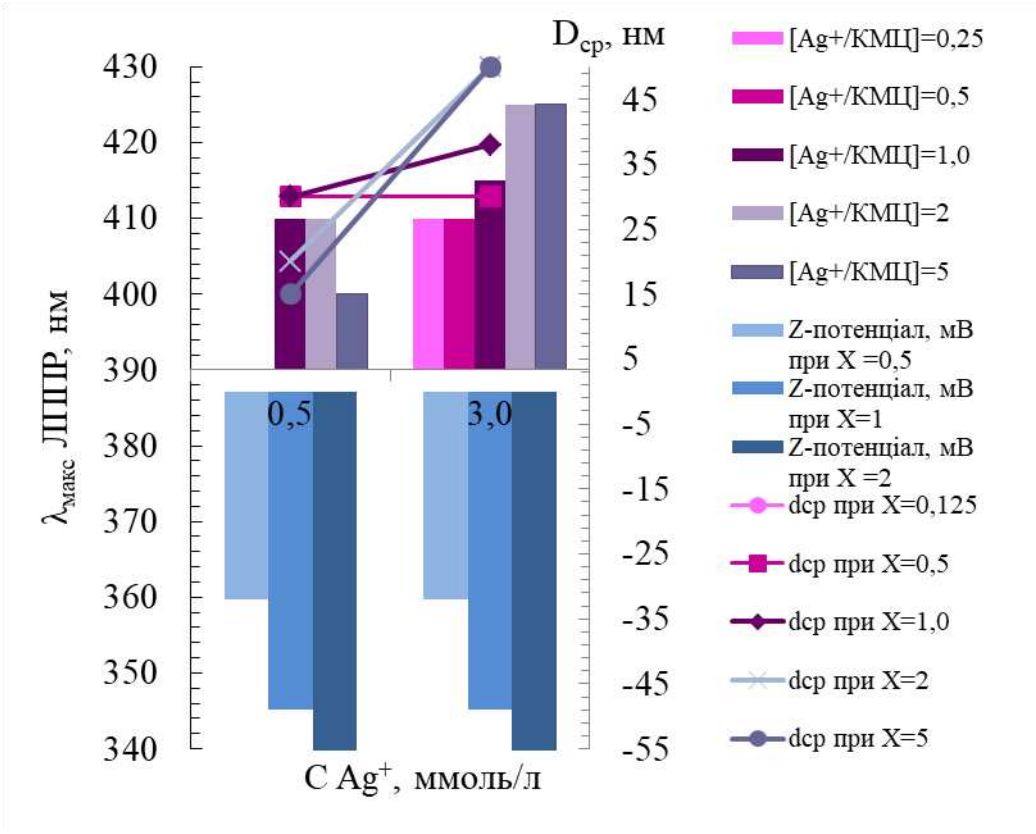
а)



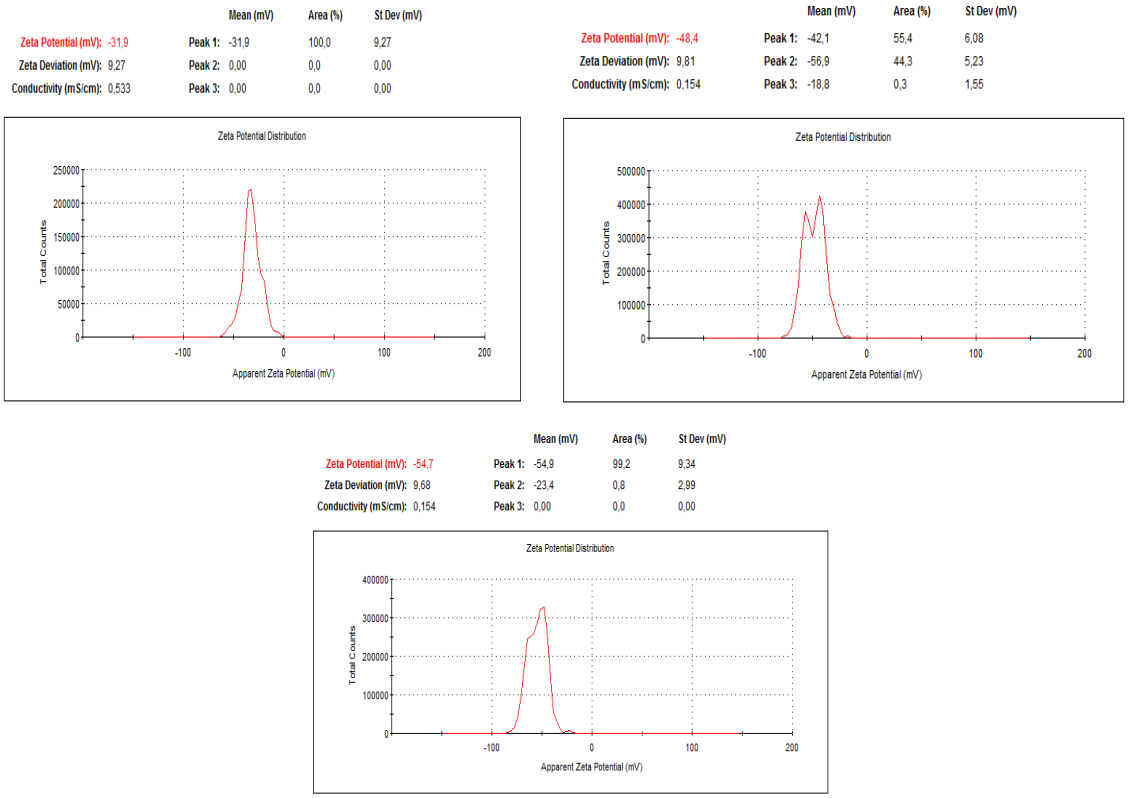
[1]:[1] [1]:[2] [1]:[5]

б)

Рисунок 3.27 – Залежність спектрів поглинання від тривалості дії розряду плазми при різних співвідношеннях X=Ag^+/КМЦ мас. для вихідних концентрацій прекурсору Ag^+=3,0 ммоль/л (а) та Ag^+=0,5 ммоль/л (б)



а)

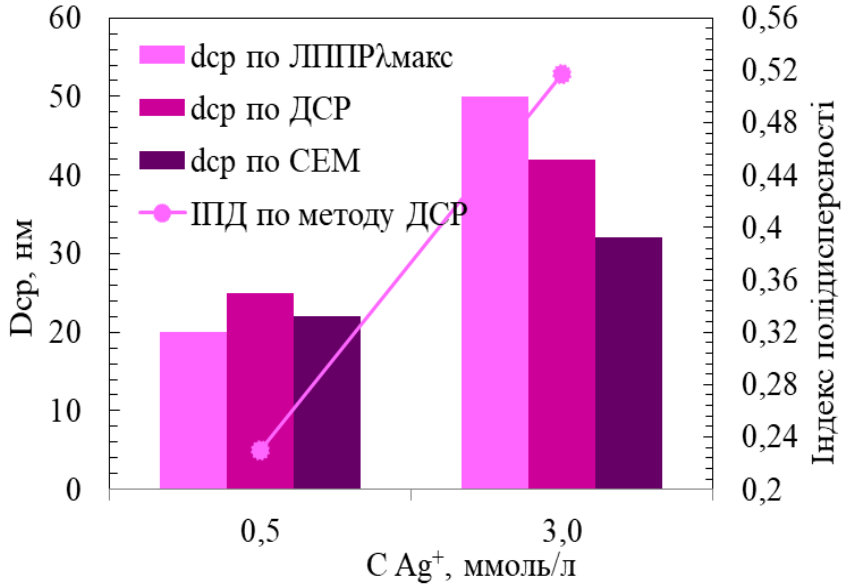


б)

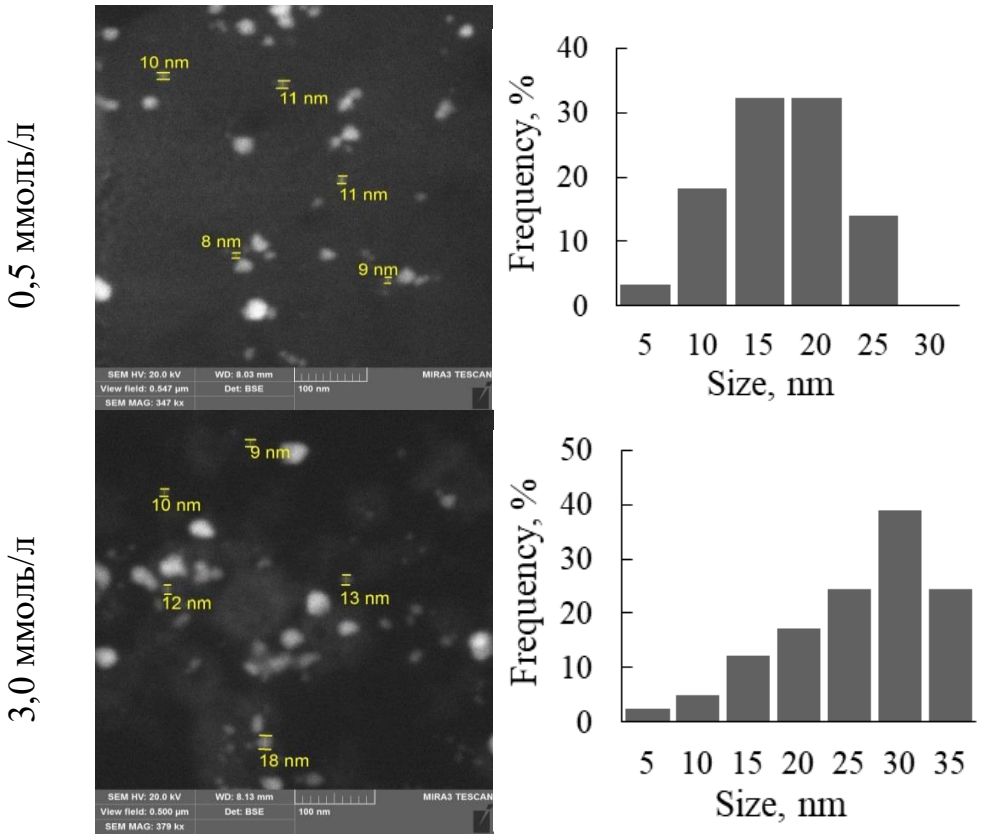
Рисунок 3.28 – Вплив мольного співвідношення прекурсор/стабілізатор $[Ag^+]$/[КМЦ] мас. на розмірні характеристики НЧ в системах за ЛППР (а) та стабільність (дзета-потенціал) одержаних наносистем (б)

Полісахарид КМЦ здатний утворювати координаційні комплекси між його карбоксилатними радикалами та катіонами перехідних та благородних металів [430-434]. Це сприяє притяганню катіонів металів до міжмолекулярних ділянок поблизу негативно заряджених груп R – CH_2OCOO– КМЦ при розбавленні у водних середовищах. Таке залучення є результатом витіснення природних іонів натрію з карбоксилатних функціональних груп та заміщенню з катіонами металів. Таким чином, наночастинки срібла зароджуються і ростуть на міжмолекулярних ділянках серед ланцюгів КМЦ, але ці ланцюги не адсорбуються на поверхні наночастинок. Як тільки ці ділянки «наситяться», вторинний ріст може відбутися серед добре диспергованих наночастинок і тих наночастинок, які зароджуються і ростуть близько до них. Вірогідно саме таким чином утворюються більші за розміром НЧС.

Для додаткового встановлення кореляції максимуму ЛППР, розмірних та морфологічних характеристик НЧ в системах з КМЦ, плазмохімічно одержані системи при X=1, були додатково досліджено рядом методів: динамічне світлорозсіювання у комплексі зі скануючою та просвічуючою мікроскопією відповідно до ISO 20660:2019 (рис. 3.29). Узагальнені дані розмірних характеристик наносистем срібла визначені різними методами та їх порівняння між собою представлено на рис. 3.29. Отримані дані розмірних характеристик різними методами узгоджуються з даними кореляції максимума ЛППР для умовно низьких вихідних концентрацій Ag^+ ≤0,5. В той час, як для Ag^+ 3,0 ммоль/л не співставність ЛППР з ДСР та СЕМ є більшою (середній розмір НЧ визначений методом ДСР (42 нм) та СЕМ (32 нм) є меншими ніж за методом відповідності максимуму ЛППР (50 нм). Загалом, встановлено, що для систем одержаних при X=1 середній діаметр утворених НЧ під дією плазмового розряду збільшується при підвищенні початкових концентрацій прекурсору: $d_{ср}$≤20 нм (за всіма методами досліджень) для Ag^+ ≤0,5 ммоль/л; $d_{ср}$≤32,0-50,0 нм при Ag^+=3,0 ммоль/л ха різними методами (ЛППР, ДРС та СЕМ). Визначений ІПД для цих систем 0,2-0,52, що характерно помірно дисперсному розподіленню НЧ в системах [37, 38].



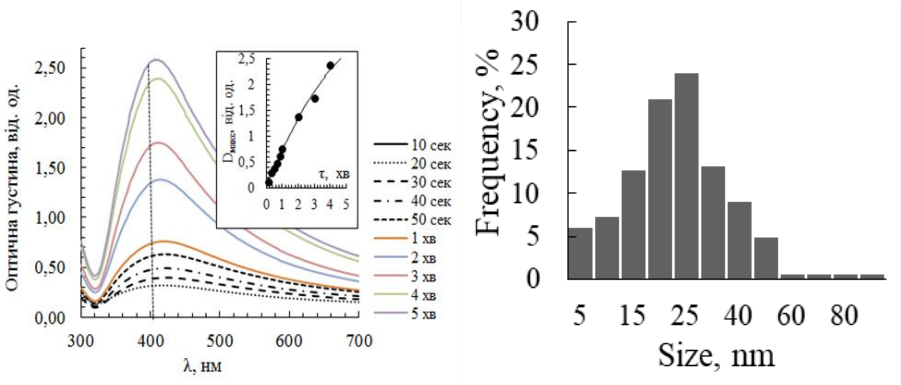
а)



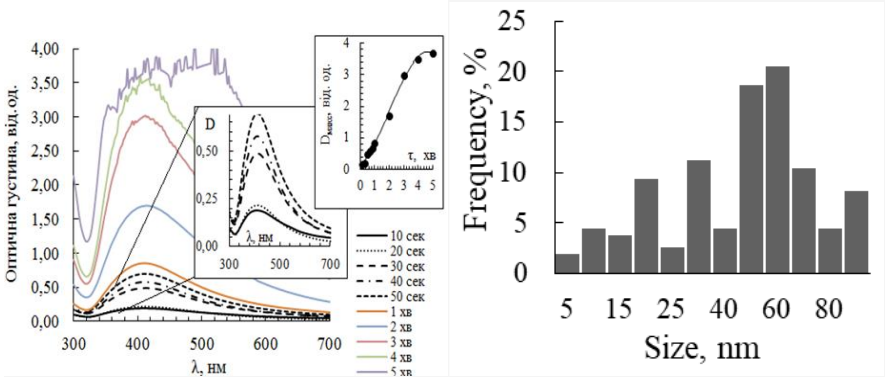
б)

Рисунок 3.29 – Узагальнені данні залежності середнього розміру НЧ визначені різними методами для різних вихідних концентрацій (а) та відповідні СЕМ-зображення з гістограмами розподілення за розміром (б) при $X_{Ag^+/КМЦ}$ мас. =[2]

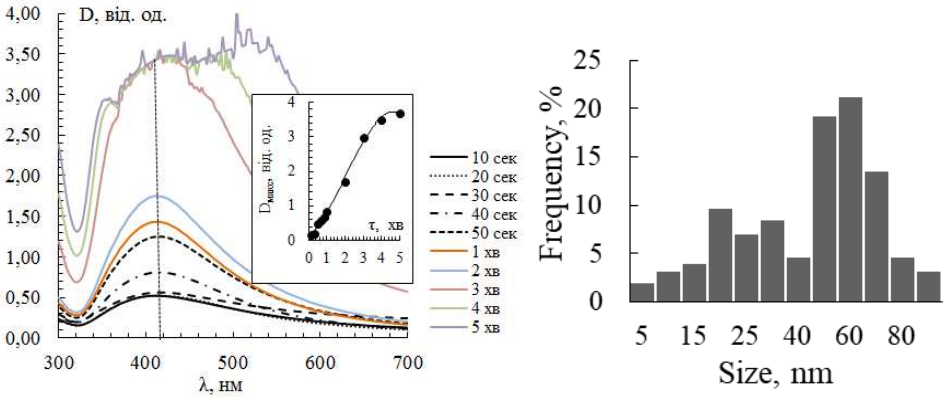
З метою з'ясування закономірностей впливу сили та густини струму розряду на склад розчинів НЧС та їх характеристики було отримано зразки розчинів НЧС, оброблені плазмовим розрядом при більшому значенні сили струму (220 мА) в ланцюзі, але постійному часі дії плазмового розряду і тиску в реакторі (рис. 3.30).



(а) [1]:[0,25]



(б) [1]:[0,5]



в) [1]:[2]

Рисунок 3.30 – Залежність спектрів поглинання та розподілення за розміром від тривалості дії розряду плазми на вихідний розчин при різних співвідношеннях мас. $X_{Ag+/КМЦ}$ при I=220 мА для Ag^{+}=3,0 ммоль/л

З отриманих спектрів видно, що тільки для низьких співвідношень $[Ag^+]$/[КМЦ]=[1]:[0,25-0,5] збільшення сили струму дозволяє збільшити інтенсивність оптичної густини та концентрацію утворених НЧ срібла. При всіх інших співвідношеннях $[Ag^+]$/[КМЦ]=[1]:[1-5] обробка розчинів протягом 4-5 хв при більших значеннях сили струму сприяє утворенню широких спектрів з подвійними піками, характерним наночастинкам розмірами понад 100 нм.

В табл. 3.10 наведено узагальнені характеристики плазмохімічно одержаних наносистем срібла при використанні стабілізатора КМЦ. Органічний тип стабілізатора на прикладі КМЦ є ефективним стабілізатором під час синтезу методом обробки вихідного розчину прекурсору розрядом катодного типу. Основними параметрами для регулювання розмірних характеристик наночастинок в системі є співвідношення X=$[Ag^+]$/[СТАБ]. Варіювання X=$[Ag^+]$/[СТАБ] дозволяє здійснювати синтез НЧ з різними розмірними характеристиками наведеними в табл. 3.10. Важливими факторами, що треба враховувати при використанні даного типу стабілізатора є те, що ширина розподілу частинок за розміром Ag НЧ також залежить від молекулярної маси КМЦ та ступінь заміщення (СЗ) RCH_2OH на RCOOH. Кількість груп $R\text{-}CH_2OCOO^-$ змінюється прямо пропорційно до СЗ КМЦ, що загалом дає менший розмір частинок для КМЦ з вищим СЗ.

Таблиця 3.10 – Узагальнена характеристика наносистем срібла одержаних плазмовим способом із використанням стабілізатора КМЦ

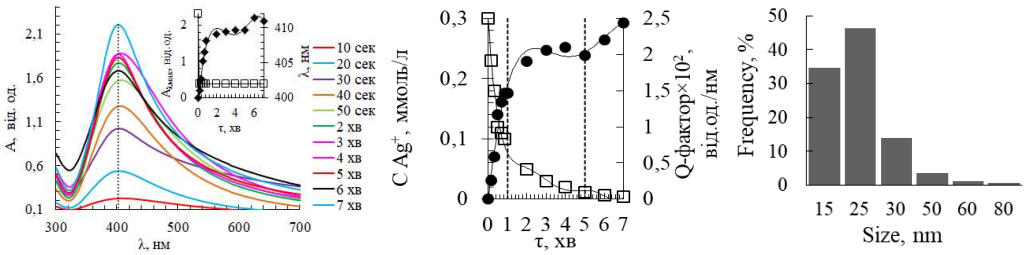
Показник	Значення
Концентрація (Ag^+), ммоль/л	0,3-3,0 ммоль/л
ЛППР (A_{max}, нм)	400-420 нм
Розподілення за розміром, нм методом ДСР/ПЕМ (ІПД)	14,0÷32,0/ 14,0÷28,0 (0,1-0,35)
Фазовий склад	Металічний Ag
Форма	Сферична, псевдосферична
Дзета-потенціал, мВ	– 31,0÷–54,7
pH	2,28-3,0

3.3.2 Одержання нанодисперсій срібла при застосуванні неіоногенних стабілізаторів та їх характеризація

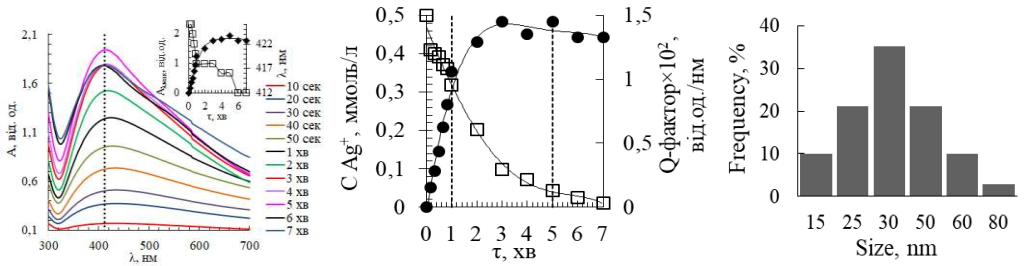
3.3.2.1 Одержання нанодисперсій срібла із застосуванням як стабілізатор полівінілового спирту

Одним із широко використовуваних класів стабілізуючих речовин при синтезі НЧС є водорозчинні полімери (кополімери та гополімери різної будови) та їх суміші. Аналіз літературних даних [1-9, 160] свідчить, що при синтезі наночастинок срібла широко використовують гідрофільні полімери, а саме полівініловий спирт (ПВС). ПВС вважається одним із найбільших синтетичних полімерів, які вироблялися в усьому світі протягом майже століття і використовується в фармації та медицині. Тому, було проведено дослідження щодо визначення закономірностей формування НЧС в водних розчинах під дією розряду КНП в присутності стабілізатора синтетичної полімерної будови – полівініловий спирт [446, 447-450].

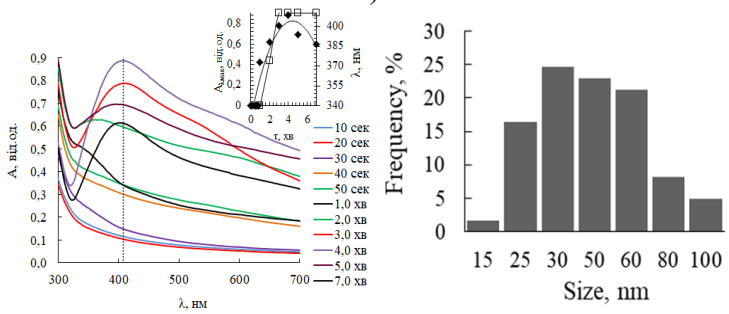
На рис. 3.31 наведено спектри одержаних колоїдних розчинів НЧС, зміна рівноважної концентрації Ag^+ та розрахованого значення монодисперсності від тривалості дії розряду плазми на вихідний розчин при різному значенні співвідношеннях Ag^+/ПВС = ([1]:~[2,0]-[6,2]) та різних початкових концентраціях Ag^+. Загалом, одержані закономірності зміни вище зазначених досліджуваних параметрів подібні з тими, що було одержано при використанні стабілізаторів інших класів. Якісним підтвердженням одержання наночастинок срібла в розчинах було забарвлення розчинів у кольори від сірого до темно-коричневого (відтінок болотного) залежно від кількості утворених наночастинок, їх розмірів та форми, що свідчить про утворення стабільних колоїдів срібла. За оцінкою характеру ЛППР видно, що при всіх досліджуваних співвідношеннях реагентів в результаті дії плазмового розряду на розчин Ag^+/ПВС формуються піки ППР ($\lambda_{макс}$) при 390–420 нм, що характеризують сформовані НЧ срібла



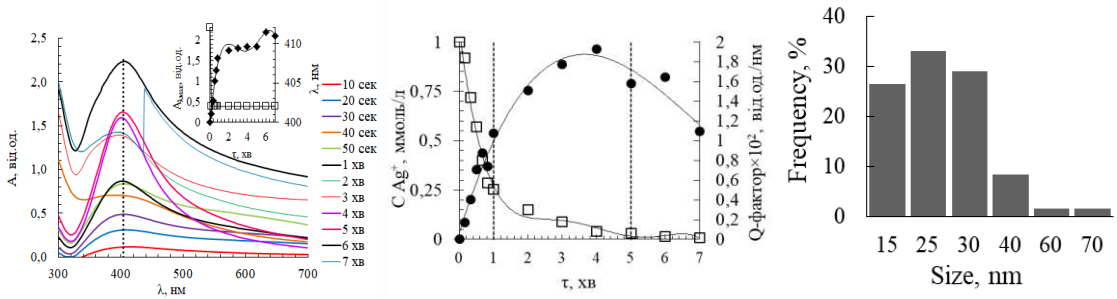
а)



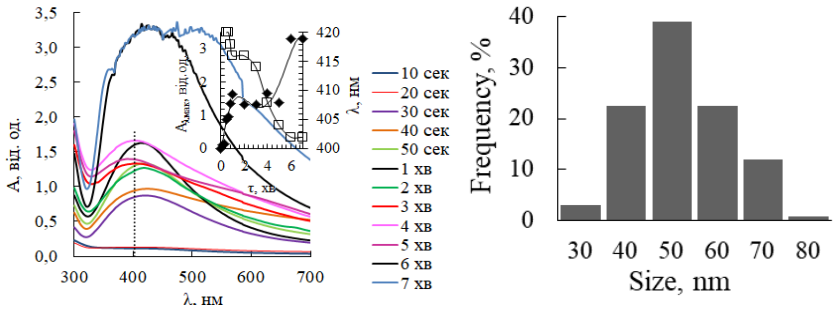
б)



в)



г)



д)

а) X=[Ag^+]:[ПВС] = [1]:[3] при Ag^+ 0,3 ммоль/л;
б) X= [Ag^+]:[ПВС] =[1]:[3] при Ag^+ 0,5 ммоль/л,
в) X= [Ag^+]:[ПВС] = [1]:[2,0] при Ag^+ 0,7 ммоль/л,
г) X= [Ag^+]:[ПВС] = [1]:[1,5] при Ag^+ 1,0 ммоль/л,
д) X= [Ag^+]:[ПВС] = [1]:[1] при Ag^+ 3,0 ммоль/л

Рисунок 3.31 – Спектри одержаних розчинів НЧС, зміна концентрації Ag^+ та Q-фактора залежно від тривалості дії розряду плазми на розчин, гістограми розподілення за розміром

З одержаних залежностей подібно використанню інших класів стабілізаторів, спостерігається етапність формування НЧ. Зростання НЧ Ag має сигмоїдальний характер, який зазвичай спостерігається в автокаталітичних процесах, коли іонне срібло (Ag^+) відновлюється на поверхні зростаючих кластерів Ag^0. Це узгоджується з результатами квантово-хімічних розрахунків проведеними нами без використання стабілізатора та при застосуванні цитрату та з даними в роботах [451-455], щодо закономірностей формування і росту НЧ із застосуванням стабілізатора синтетичного типу на прикладі ПВС.

Відтак взаємодія між молекулами ПВС і нанокристалами Ag_n пов'язана з групою ОН і кластерами різної структури. Вібраційне спектральне дослідження підтвердило утворення нановолокон ПВС, при цьому гідроксильна група кожного кисню ПВС була зв'язана з сусідньою молекулою. Молекули ПВС були зв'язані з поверхнею наночастинок срібла через неподілену пару електронів кисню гідроксильної групи, яка мала злегка нахилену орієнтацію відносно поверхні срібла. Повідомляється, що така нахилена орієнтація виникає внаслідок одночасної сигма-координації гідроксильної групи з кластером срібла, викликаної електростатичним притяганням.

Подібно представникам інших класів стабілізаторів при використанні синтетичного стабілізатора для всіх зразків початок утворення НЧ Ag (час індукції) в усіх досліджуваних умовах однаковий у всіх зразків і становить до ~10 сек; найбільш інтенсивним проміжком часу відновлення Ag^+ до Ag^0 є період синтезу 1-2 хв (понад 50÷80% Ag^+ відновлюється) при $[Ag^+]/[ПВС]$ до 1 хв при збільшенні співвідношення X інтенсивний ріст спостерігається в період до 1-2 хв; після 5 хв синтезу ступінь перетворення іонів срібла 98%, а оптична густина майже незмінна.

Експериментальні дані зміни pH розчину від тривалості обробки свідчать, що в результаті обробки загальне значення переходить до 2,5 -3,5 і найбільш інтенсивне зниження спостерігається саме в початковий період до 1 хв.

Як і при використанні інших типів стабілізаторів при використанні ПВС, спостерігається чіткий вплив співвідношення прекурсор/стабілізатор в системі на розмірні характеристики НЧС.

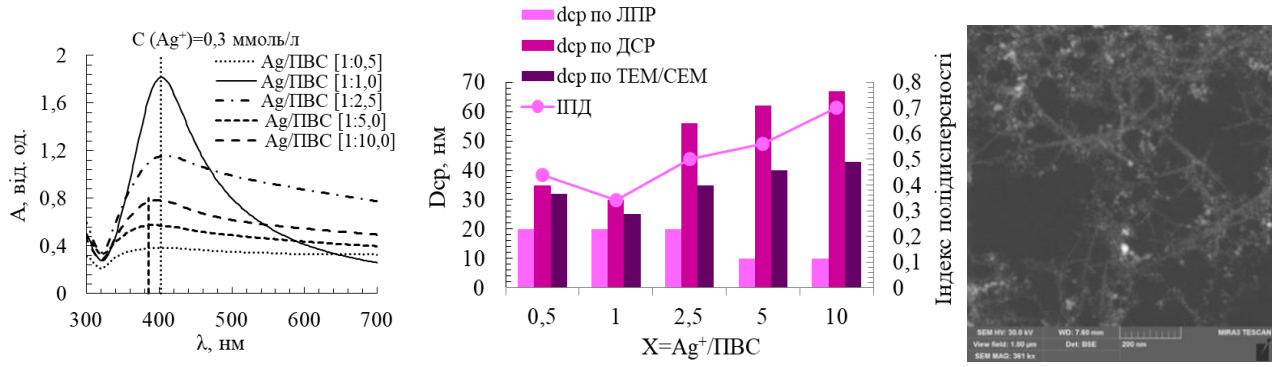
За отриманими експериментальними даними зниження рівноважної концентрації Ag^+ для досліджуваних початкових концентрацій 0,3-3,0 ммоль/л та співвідношень $[Ag^+]$/[ПВС] розраховано значення спостережуваної константи швидкості плазмохімічного формування (росту) наночастинок срібла.

Встановлено, що реакція відповідає першому порядку: $k = 0{,}52 \div 0{,}67$ $хв^{-1}$ (R^2=0,97-0,98) для $[Ag^+]$/[ПВС]=[1]:[3]. Значення є близьким із відповідним при формуванні НЧ без використання стабілізаторів. Таким чином, в умовах плазмової обробки ПВС діє переважно як стабілізатор під час росту НЧ з $[Ag^0$/ПВС], тому по закінченню формування НЧС визначає їх середній розмір та розподілення за розміром. Переважно стабілізуюча дія ПВС при використанні різних видів опромінення зазначається і в ряді робіт [440-459].

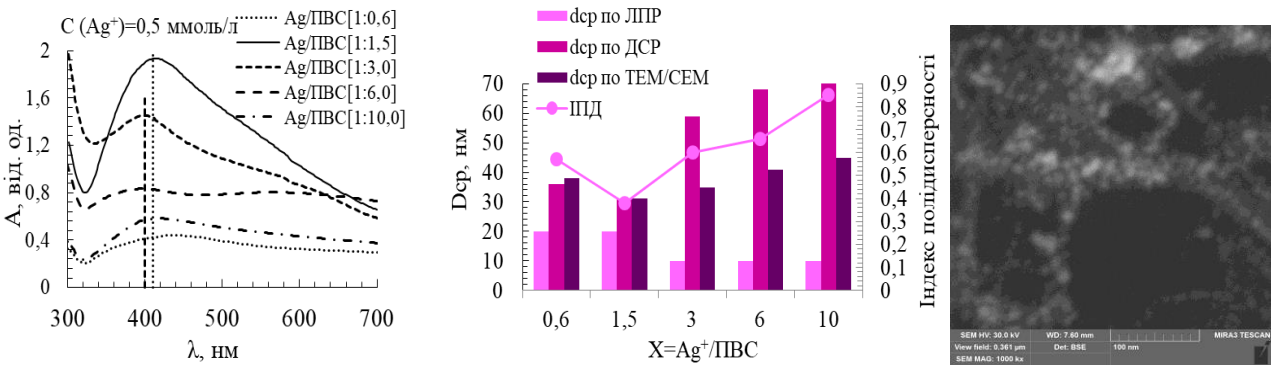
З одержаних спектральних даних встановлено, що синтез при різних співвідношеннях $X=[Ag^+]$/[ПВС] при збільшенні концентрацій прекурсору Ag^+= $0{,}3 \div 3{,}0$ ммоль/л обумовлює не однакову закономірність щодо розмірних характеристик наносистем. Відтак при низьких вихідних концентраціях $Ag^+ \leq 0{,}3$ ммоль/л спостерігається пік ЛППР в діапазоні $400 \div 410$ нм, що характерно НЧ з $d_{ср} \leq 12{,}5$-30 нм. При умовно високих концентраціях прекурсору $Ag^+ \geq 3{,}0$ ммоль/л збільшення співвідношення регентів обумовлює формування піку ЛППР в діапазоні зі зміщенням в довгохвильову зону $410 \div 425$ нм, що характерно НЧ з відповідно більшим $d_{ср} \leq 30$-50 нм.

По аналогії з попередніми типами стабілізаторів було проведено визначення розмірних характеристик НЧ в системах різними методами відповідно до ISO 20660:2019.

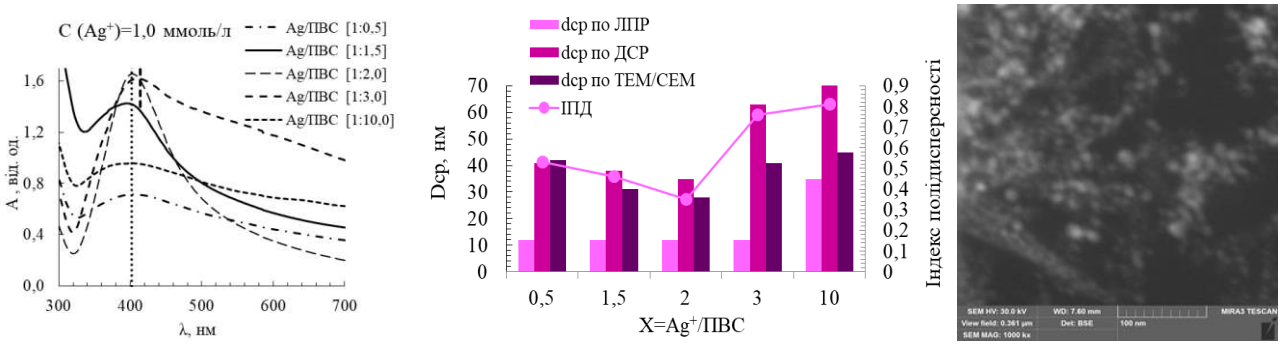
Узагальнені дані впливу мольного співвідношення прекурсор/стабілізатор [Ag+]/[ПВС] при різних Ag+ та їх порівняння між собою представлено на рис. 3.32-3.33.



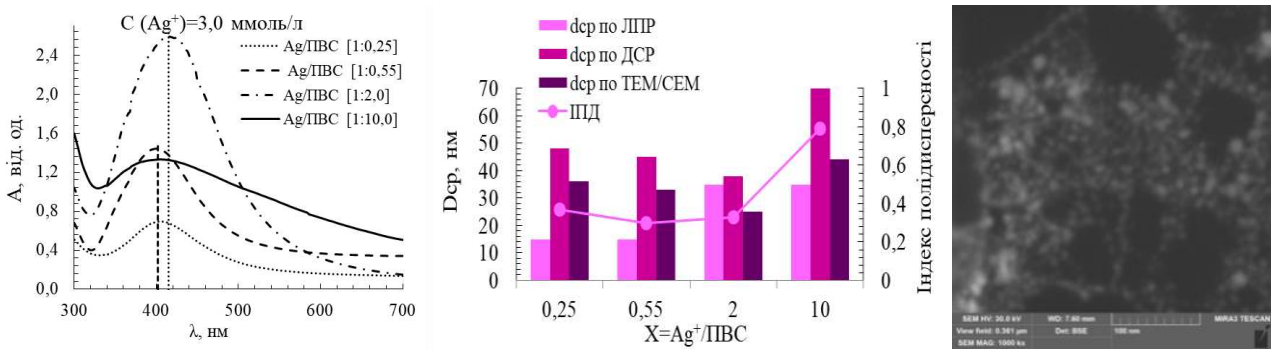
а)



б)

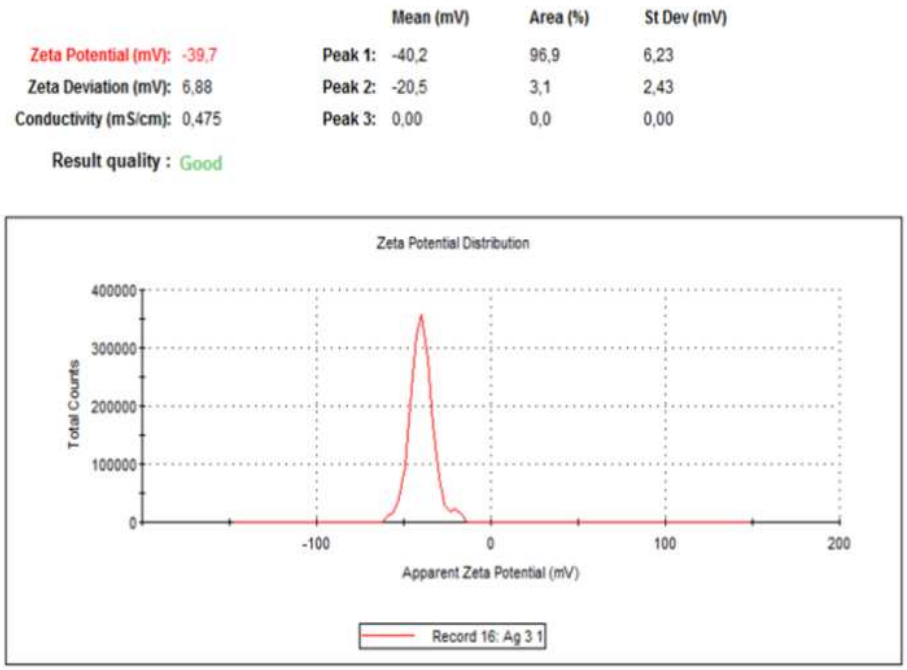


в)

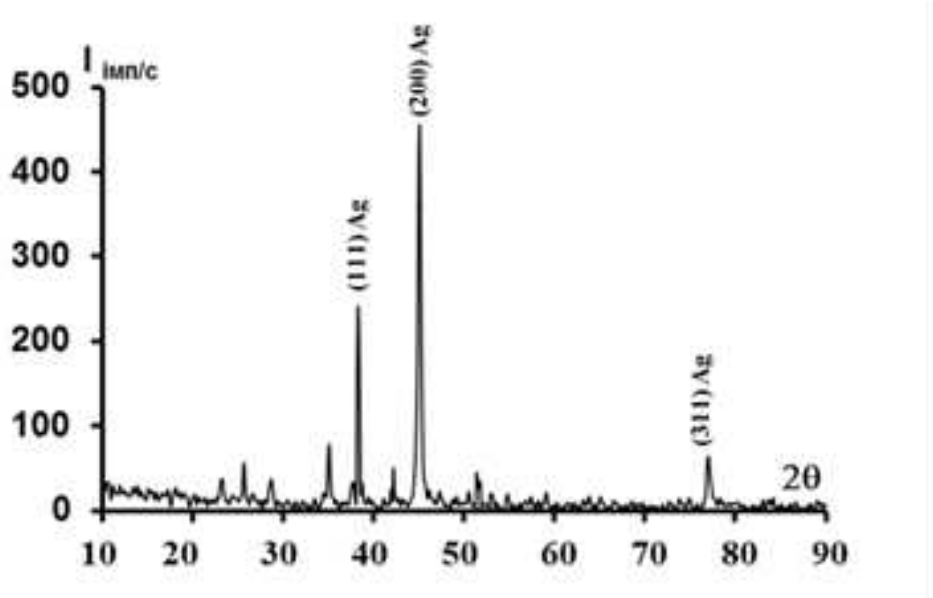


г)

Рисунок 3.32– Спектри поглинання НЧ при різних співвідношеннях X=Ag^+/ПВС мас. і початкових концентраціях Ag^+ та середній розмір НЧ в системі визначений різними методами



а)



б)

Рисунок 3.33 – Дзета-потенціал плазмохімічно одержаних НЧС при $[Ag^+]$:[ПВС] = [1]:[3] мас. при Ag^+ 0,3 ммоль/л та рентгенограмма (б) синтезованих наночастинок срібла

Як і при використанні інших стабілізаторів, отримані дані розмірних характеристик різними методами найкраще узгоджується з даними кореляції максимуму ЛППР для вихідних концентрацій лише при Ag^+ ≤0,5. В той час, як для більш концентрованих Ag^+ 3,0 ммоль/л середній розмір НЧ визначений

методом ДСР дають більші значення середнього розміру НЧ ніж СЕМ та за ЛППР майже в 1,5-3 рази. Такі дані є очікуваними, оскільки відомо, що при визначенні розмірних характеристик методом ДСР враховується і стабілізатор і утворювані скупчення НЧ. Загалом, встановлено, що при співвідношеннях X діаметр плазмохімічно утворених НЧ збільшується при підвищенні початкових концентрацій прекурсору: $d_{ср}$≤18-20 нм (за всіма методами досліджень) для Ag^+ ≤0,5 ммоль/л; $d_{ср}$≤32,0-50,0 нм при Ag^+=3,0 ммоль/л та різними методами (ЛППР, ДРС та СЕМ). Індекс полідисперсності наносистем срібла становить 0,3-0,35 що характерно помірно дисперсному розподіленню НЧ в системах [37, 38]. Факт помірної дисперсності підтверджується і зображеннями СЕМ (рис. 3.32) на яких чітко видно одночасну присутність близьких за розміром НЧ за рахунок стабілізуючої дії полімеру. Дослідження агрегативної стійкості одержаних дисперсій за значенням дзета потенціалу свідчить, що одержані системи стабільні. ζ – потенціал становить - 37,6 ÷ - 39,7 мВ (рис. 3.33). Одержані значення характерні стійким колоїдним системам НЧС при використанні ПВС і узгоджуються з наявними даними у закордонній літературі [430-439].

Стабілізуючу дію ПВС при формуванні НЧС підтверджена аналізом ІЧ-спектроскопії. Відомо, що ІЧ водного розчину ПВС характеризується присутністю широкої смуги поглинання за хвильового числа 3300 $см^{-1}$, яка відповідає валентним коливанням ОН групи полівінілового спирту, типові смуги поглинання С-Н зв’язків, що відповідають групам $–CH_2–$: 2840-2860 $см^{-1}$ та 1450-1550 $см^{-1}$, разом з цим спостерігаються характерні коливання ацетатних груп макромолекул ПВС: CH_3 – 1458 $см^{-1}$ та С=О – 1682 $см^{-1}$ та С–О-С 1175 $см^{-1}$. Переконливим доказом координаційного зв'язку між ПВС та наночастинками срібла є зміни в ІЧ-спектрі одержаного колоїдного розчину Ag/ПВС для смуги з піком на рівні 1320 $см^{-1}$, що є результатом зчеплення вібрації в площині О – Н з вібраційними коливаннями С–Н. Отже, зменшення співвідношення між інтенсивністю цієї смуги та смуги на 1420 $см^{-1}$ при включенні НЧС свідчить про роз'єднання відповідних коливань внаслідок взаємодії між НЧС та групами

O – H, що походять із ланцюгів ПВС. Більшість досліджень, що здійснюються у цьому напрямку єдині у думці щодо формування координаційного зв'язку між сріблом, що має вакантні d-орбіталі та групами –OH.

Фазовий склад сухого залишку одержаних зразків металевих дисперсій срібла було досліджено рентгеноструктурним аналізом (рис. 3.33). Піки при значеннях 2Θ: 38,1, 44,9, 77,5° можна віднести до (111), (200), (311) кристалічних площин гранецентрованої кубічної кристалічної структури металевого срібла. Аналіз дифракційних картин, отриманих методом просвічуючої електронної мікроскопії ідентифікує чотири площини срібла, які можна класифікувати як дифракційні кола на картині електронної дифракції вибраної області (311, 220, 200 і 111), що також вказує на те, що утворені наночастинки були висококристалічними.

Досліджено вплив молекулярної маси ПВС (довжини ланцюга) на розмір НЧС при плазмохімічному синтезі (табл. 3.11).

Таблиця 3.11 – Вплив молекулярної маси ПВС на розмір НЧС за різних експериментальних умов

Молекулярна маса ПВС г/моль	Середній розмір НЧС (нм)	
	$[Ag^+]$:[ПВС]=[1]:[0,55]	$[Ag^+]$:[ПВС]=[1]:[1,5]
14,000	57,2	25,5
40,000	58,4	25,7
127,000	81,1	33,8
1,200 000	92,1	41,1

Літературні дані [451-457] свідчать, що збільшення молекулярної маси формує кластери більші за розміром та, як наслідок, і НЧС більші за розміром. Встановлено, що розмір утворених НЧС збільшується при підвищенні молекулярної маси полімеру. Отримані закономірності описані в роботах, та є характерним явищем. Відтак в роботах [451, 452] ПВС розробили модель AgНЧ, щепленого ланцюгами ПВС різної довжини.

Було продемонстровано, що ПВС адсорбується на поверхні AgНЧ через численні нековалентні взаємодії, серед яких нековалентний зв'язок гідроксильних груп відіграє ключову роль. Продемонстровано, що розмір полімеру, а не його структура, відіграє вирішальну роль у забезпеченні водозахисних ефектів для ядра AgНЧ, коливаючись від 40% до 91%.

В табл. 3.12 наведено узагальнені характеристики НЧ одержаних плазмовим методом із використання стабілізатора цитрату за технологічно доцільних умов. Підсумовуючи можна зробити висновок, що синтетичний тип стабілізатора на прикладі ПВС є ефективним стабілізатором під час синтезу методом обробки вихідного розчину прекурсору розрядом катодного типу.

Таблиця 3.12 – Узагальнена характеристика наносистем срібла одержаних плазмохімічним способом із використанням стабілізатора ПВС

Показник	Значення
Концентрація (Ag^+), ммоль/л	0,3-3,0 ммоль/л
ЛППР (A_{max}, нм)	400-405 нм
Розподілення за розміром, нм методом ДСР	25,0÷61,0
Розмір Ag НЧ, нм за методом ПЕМ	10,0÷25,0
Індекс полідисперсності	0,3-0,8
Фазовий склад	Металічний Ag
Форма	Сферична
Концентрація НЧ Концентрація НЧ, часток/мл	76 нМ ÷ 200 нМ
ζ-потенціал, мВ	– 31,0÷–54,7
pH	2,28-3,0

Основними параметрами для регулювання розмірних характеристик наночастинок в системі є співвідношення X=[Ag^+]/[СТАБ], ММ ПВС, тривалість синтезу.

3.3.2.2 Одержання нанодисперсій срібла із застосуванням як стабілізатор полівінілпіролідону

Полівінілпіролідон (ПВП) є одним із найбільш широко використовуваних вінілових полімерів з поєднанням комплексу властивостей, такими як: хороша екологічна стабільність, біо- та гемосумісність, здатність до біологічного розкладання, надзвичайно низька цитотоксичність, висока хімічна та термічна стійкість, спорідненість до комплексних гідрофільних і гідрофобних речовин, дуже добре розчиняється у воді та багатьох органічних розчинниках (таких як аміни, аміди, спирти, кислоти тощо) [458-460].

ПВП використовується в різних сферах застосування, і завдяки його легкій технологічності, біосумісності та не антигенності, він схвалений Управлінням з контролю за продуктами й ліками США як безпечний полімер для біологічних експериментів, серед яких найбільш досліджені фармацевтичні та біомедичні галузі. Дослідження показали, що низькомолекулярний ПВП (наприклад, $1{,}7 \times 10^3$ г·моль$^{-1}$) легко і повністю виводиться через нирки при пероральному введенні [471]. Проте препарати з високою молекулярною масою не рекомендуються для парентерального застосування, оскільки вони не можуть виводитися через більшість мембран тіла, викликаючи затримку в тканинах. Таким чином, завдяки вище зазначеним властивостям ПВП є одним із найбільш досліджених полімерів для різних застосувань.

Здійснено дослідження закономірностей плазмохімічного одержання нанодисперсій срібла та їх характеристика (розмір, форма, ІПД, стабільність) із застосуванням в якості стабілізатора представника класу синтетичних полімерів – ПВП [461]. Літературні данні [470-467] свідчать, що як правило, вміст стабілізатора ПВП для синтезу наносистем металів становить на рівні 0,2-5,0 мас. або при мольному співвідношенні понад ~1:0,1-1. Наявні в літературі дослідження щодо впливу молекулярної маси ПВП свідчать, що її збільшення з

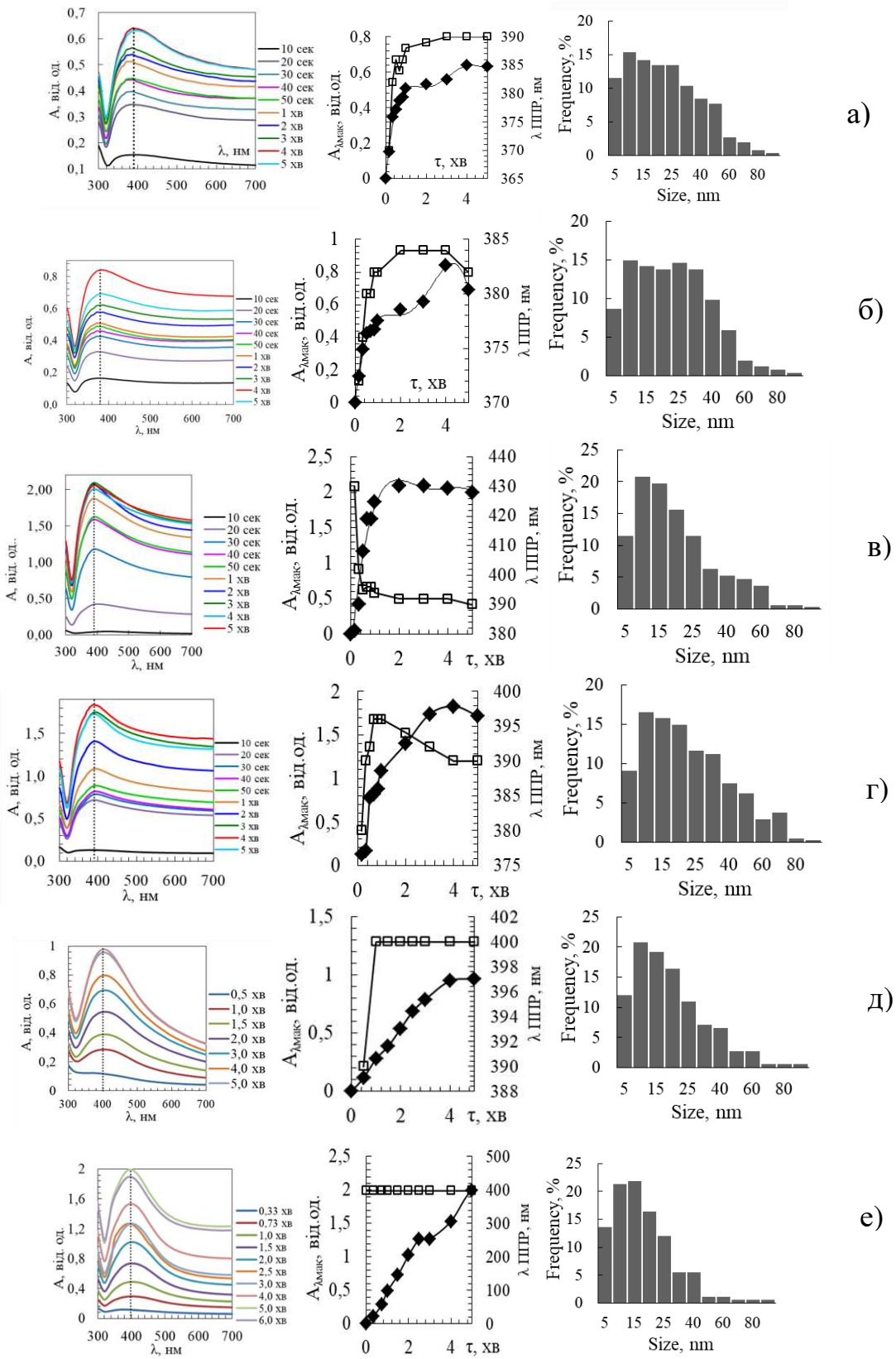
10,000 до 1 300,000 г/моль сприяє збільшенню розміру утворюваних частинок. Тому дослідження проводили при значенні ММ~8,000 г/моль [460-468].

За комплексним аналізом взаємозв'язку між оптичними властивостями наночастинок срібла (смуги ЛППР), поверхневими характеристиками та розподілом НЧ за розмірами встановлено ряд закономірностей формування НЧ та характерних одержаним наносистемам з представником даного типу стабілізатора (рис. 3.34-3.35). Відтак загальна оцінка спектрів при даному типі стабілізаторів близька до тих, що були одержані при використанні стабілізатора синтетичного полімеру ПВС. Встановлено, що в досліджуваному діапазоні початкових концентрацій (Ag^+=0,3-3,0 ммоль/л) розчинів прекурсору та часових інтервалах (τ=0,18-7,0 хв.) впливу розряду плазми на водні розчини результатом є формування наносистем, у якій метал наносрібла знаходиться в нанорозмірному стані (наночастинки Ag у водному середовищі).

Зі спектрів видно, що при всіх досліджуваних початкових концентраціях та співвідношеннях [Ag^+]/[ПВП]=[1]:[0,001]÷[0,08] в результаті дії плазмового розряду формуються виражені ЛППР в діапазоні λ=390-400 нм піки, що характеризують наявність НЧ срібла сферичної та псевдосферичної форми ~10÷30 нм.

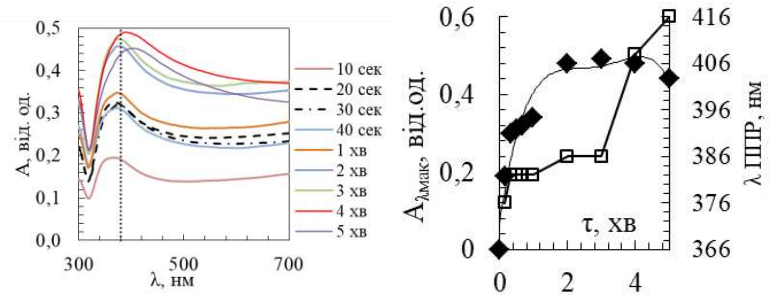
Аналіз характеру зміни кінетичної залежності оптичної густини всіх досліджуваних зразків свідчить про спільну закономірність: збільшення $A_{\lambda мак}$ з збільшенням часу синтезу. Збільшення поглинання як функція часу є результатом прогресивного утворення більшої кількості AgНЧ з однаковими сферичними/псевдосферичними морфометричними характеристиками (оскільки не відбувалось значних відмінностей у спектрах $A_{\lambda max}$-час). Подібна закономірність спостерігається під час дослідження всіх зразків.

Хоча, як видно, зміна в часі залежить від значень початкових концентрацій Ag^+ та співвідношень [Ag^+]/[ПВП]= [1]:[0,001]÷[0,08]. Як і при використанні інших типів стабілізаторів типовим є етапність при синтезі НЧ, яка проявляється по кінетичним залежностям $A_{\lambda мак}$ та C_{Ag+}.

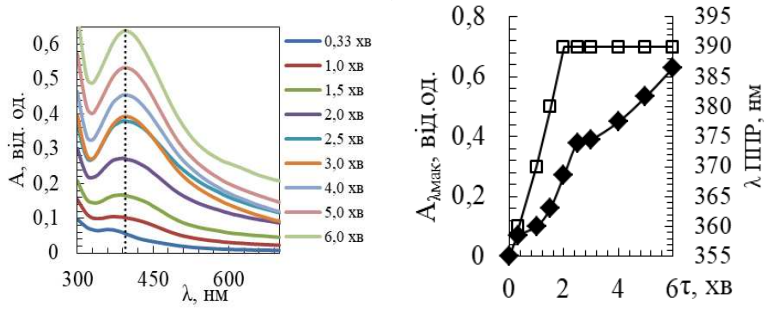


а) $[Ag^+]$:[ПВП] = [1]:[0,2]; б) $[Ag^+]$:[ПВП] = [1]:[0,4]; в) $[Ag^+]$:[ПВП] = [1]:[~0,65]; г) $[Ag^+]$:[ПВП] = [1]:[~1,0]; д) $[Ag^+]$:[ПВП] = [1]:[2,0]; е) $[Ag^+]$:[ПВП] = [1]:[~6] при Ag^+ 3,0 ммоль/л.

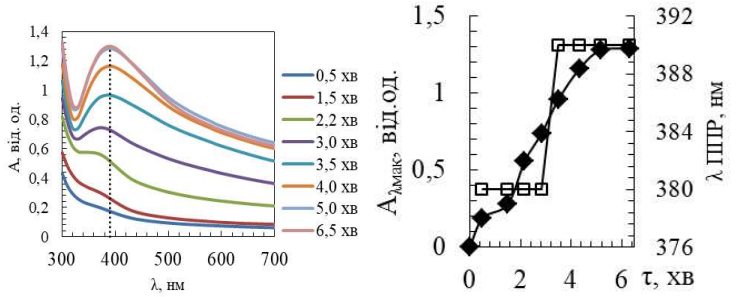
Рисунок 3.34 – Спектри одержаних розчинів НЧС залежно від тривалості дії розряду плазми на розчин та гістограми розподілення за розміром



а)



б)



в)

Рисунок 3.35 – Спектри одержаних розчинів від тривалості дії розряду плазми, гістограми розподілення за розміром при $[Ag^+]$:[ПВП] = [1]:[~0,65] (а); $[Ag^+]$:[ПВП] = [1]:[2] (б); $[Ag^+]$:[ПВП] = [1]:[6] при Ag^+ 1,0 ммоль/л (в)

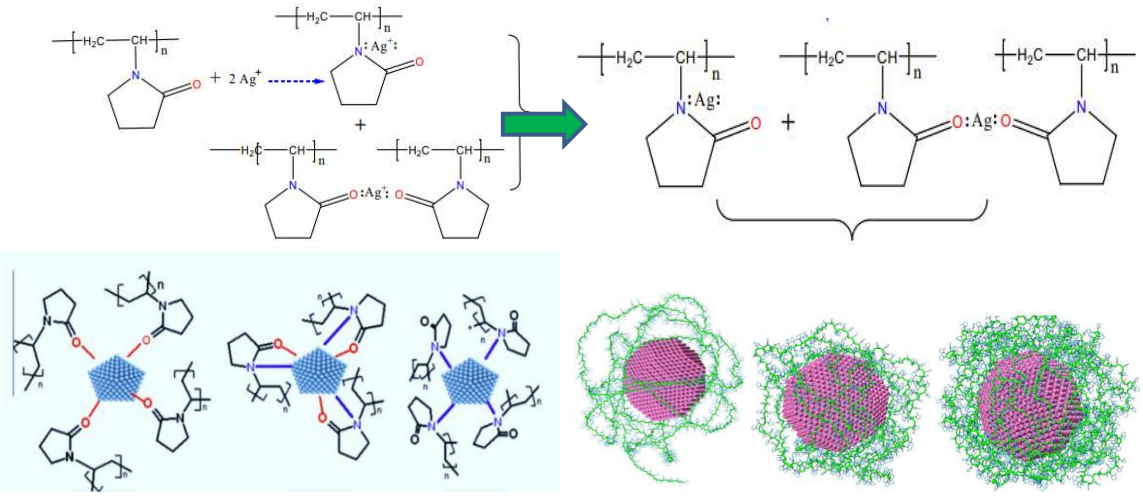


Рисунок 3.36 – Три можливі механізми взаємодії молекули ПВП, адсорбованої на наночастинці срібла: або лише атомами кисню (а), атомами кисню та азоту (б) або атомом азоту

Відтак електронодонорні атоми кисню та азоту піролідонового фрагмента полімерної молекули ПВП можуть утворювати зв'язки з іонами Ag^+ за донорно-акцепторним механізмом: O → Ag+ та (або) N → Ag^+ [33] (рис. 3.36). Тому в розчинах ПВП утворюються комплекси з бідентатним лігандом з різними варіантами локалізації Ag^+ в полімерному ланцюзі. Незалежно від методу синтезу НЧ Ag у розчинах ПВП утворені атоми Ag^0 об'єднуються в нанокластери (Ag) і НЧ.

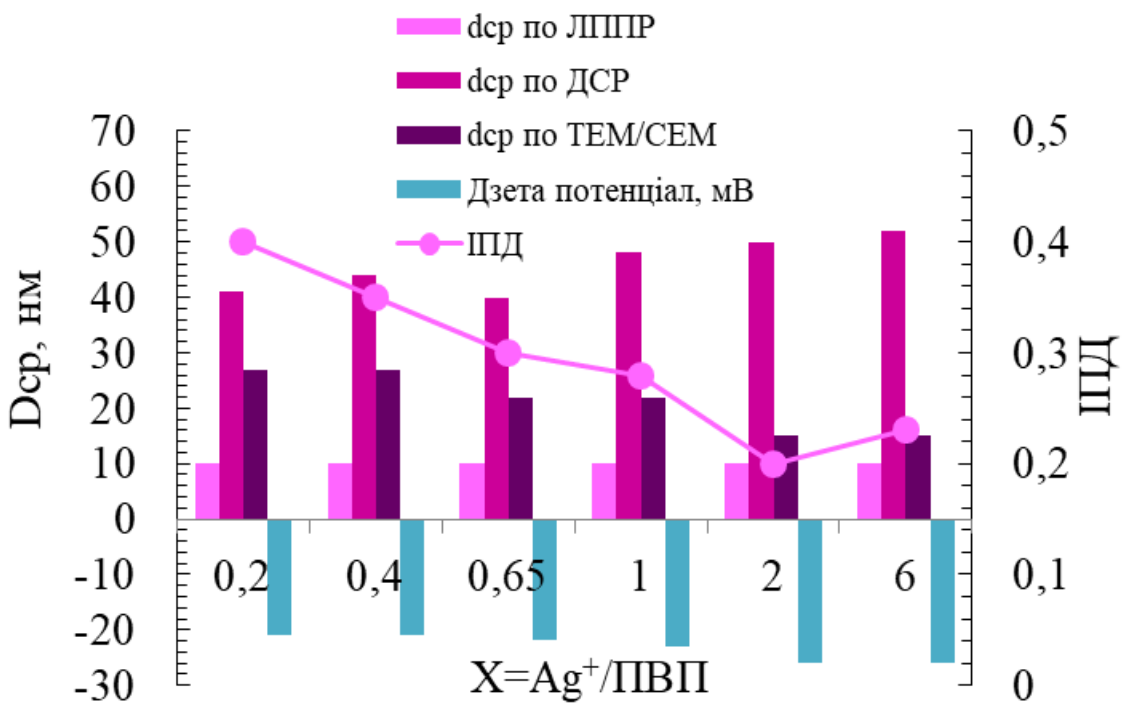
Для всіх систем найбільш інтенсивним проміжком часу відновлення Ag^+ до Ag^0 є період синтезу 1-2 хв (понад 50÷80% Ag^+ відновлюється) при досліджуваних [Ag^+]/[ПВС]=[1]:[0,2-1,0] та до 2-3 хв при збільшенні співвідношення X=2,0-6,0. Після цього інтенсивність відновлення Ag^+ знижується у порівнянні із попереднім періодом і відбувається завершальна стадія стабілізації НЧ. Експериментальні дані зміни pH розчину від тривалості обробки свідчать, що в результаті обробки загальне значення переходить з 6,14 до 2,7 -2,75 і найбільш інтенсивне зниження спостерігається саме в початковий період до 1 хв. Відтак, як і очікувалось, вміст ПВП впливає на стабілізацію НЧ при їх формуванні. Співвідношення X=[Ag^+]:[ПВП]=[1]:[~0,2]÷[1]:[~1,0] є не достатнім для стабілізації утворюваних НЧ. Характерним для спектрів є виражений пік ЛППР при λ=390-400 нм без симетрії та одночасно присутнє широке плече у червоній зоні спектра, що свідчить про формування НЧ с високим індексом полідисперсності. В той час, як при збільшенні співвідношення до технологічно доцільних в діапазоні [Ag^+]:[ПВП]=[1]:[~2,0] ÷ [1]:[~6,0] пік ЛППР при λ=390-400 нм зберігається, проте відсутнім є плече, що свідчить про значне збільшення ступеня монодисперсності одержаних дисперсних систем. Загалом, аналіз кінетичних залежностей зміни оптичної густини, піку ППР при різних співвідношеннях [Ag^+]:[ПВП] свідчить, про подібність процесів плазмохімічного утворення, росту та стабілізації НЧ з вже дослідженими стабілізаторами.

По аналогії протоколу досліджень з іншими типами стабілізаторів було проведено визначення розмірних характеристик та показників стабільності НЧ в системах різними методами відповідно до ISO 20660:2019.

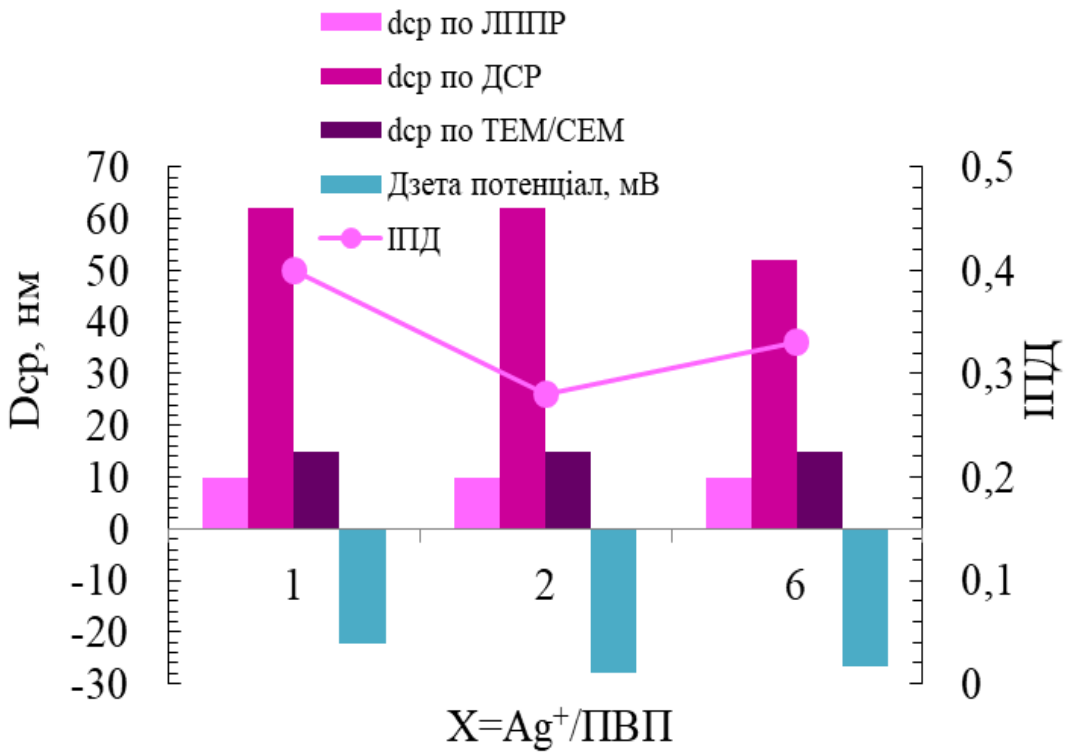
Узагальнені дані впливу мольного співвідношення прекурсор/стабілізатор $[Ag^+]$/[ПВП]=[1]:[0,001]-[1]:[0,08] при різних Ag^+ та їх порівняння між собою представлено на рис. 3.37. Для різних вихідних концентрацій прекурсору середній розмір НЧ в системі найбільше узгоджується з середнім розміром НЧ визначеним методами СЕМ/ПЕМ ніж за співвідношенням максимуму ЛППР (30-40 нм). Встановлено, що для систем одержаних при X=2,0-6,0 середній діаметр утворених НЧ під дією плазмового розряду є близьким при початкових концентраціях прекурсору 1,0-3,0 ммоль/л: $d_{ср}$≤10-12 нм для Ag^+ ≤1,0 ммоль/л; $d_{ср}$≤15,0–13,0 нм при Ag+≈3,0 ммоль/л. Визначений індекс полідисперсності для цих систем 0,3-0,2, що характерно помірно дисперсному розподіленню НЧ в системах [37, 38].

Результати дослідження агрегативної стійкості утворених колоїдних систем після завершення плазмової обробки свідчать, що всі одержані системи НЧС $[Ag^+]$/[ПВП] стабільні та не схильні до агрегації при X≥0,2. Відтак дзета – потенціал становить –22,8 та –25,0 мВ, відповідно (рис. 3.37). AgНЧ стабілізуються донорно-акцепторним зв’язуванням з атомами срібла O → Ag^0 та (або) N → Ag^0, утворюючи поверхневі комплекси. Стеричний фактор полімерного ланцюга молекули ПВП також сприяє стабілізації AgНЧ.

Результати ІЧ спектроскопії показують зміни у коливаннях (додаток Б). На спектрах ІЧ, пік приблизно на 880 $см^{-1}$, відповідає вібрації піролідонового кільця, що вказує що піролідонове кільце може бути нахилене на поверхні НЧС. Крім того, пік при 2974 $см^{-1}$, пов’язаний з асиметричним розтягуванням вібрації CH_2 в скелетному ланцюгу ПВП, що означає, що ланцюг CH_2 знаходиться близько до поверхні НЧ срібла. Отже, ПВП формує обумовлює адсорбцію на (100) гранях нанокристалів срібла.



а)



б)

Рисунок 3.37 – Вплив співвідношення X (мас.)=[Ag^+]:[ПВП] на розмірні характеристики, дзета потенціал та ІПД визначений різними методами при різних видідних концентраціях при Ag^+ 3,0 ммоль/л (а) та (б) 1,0 ммоль/л

В табл. 3.13 наведено узагальнені характеристики НЧ одержаних плазмовим методом із використання стабілізатора цитрату за технологічно доцільних умов. Підсумовуючи можна зробити висновок, що синтетичний тип стабілізатора на прикладі ПВП є ефективним стабілізатором під час синтезу методом обробки вихідного розчину прекурсору розрядом катодного типу.

Основними параметрами для регулювання розмірних характеристик наночастинок в системі є співвідношення X=[Ag^+]/[СТАБ], ММ ПВП, тривалість синтезу.

Таблиця 3.13 – Узагальнена характеристика наносистем срібла одержаних плазмовим способом із використанням стабілізатора ПВП

Показник	Значення
Концентрація (Ag^+), ммоль/л	0,3-3,0 ммоль/л
Положення ЛППР (A_{max}, нм)	400-405 нм
Розподілення за розміром, нм методом ДСР	40,0÷60,0
Розмір Ag НЧ, нм за методом ПЕМ	10,0÷12,0
Індекс полідисперсності	0,2-0,4
Фазовий склад	Металічний Ag
Форма	Сферична
Масова концентрація, мг/мл	0,054-0,324
Дзета-потенціал, мВ	– 22,0÷–25,7
pH	2,28-3,0

3.3.2.3 Одержання нанодисперсій срібла із застосуванням як стабілізатор неіоногенних поверхнево-активних речовин (трет-октилфеніловий ефір поліетиленгліколю (Тритон Х-100) та полісорбатів (Твин-20, Твин-80)

Окремою категорією сполук, що використовуються для синтезу та стабілізації нанометалів не аніоноактивні поверхнево активні речовини. Найбільш відомими Triton X-100, DDM, дигітонін, твін 20, твін 80.

Tween-20 і Tween-80 є полісорбатними поверхнево-активними речовинами з складним ефіром жирної кислоти та довгим поліоксиетиленовим ланцюгом [468-471]. Вони, як правило, є «м'якими» поверхнево-активними речовинами, не впливають на активність білків і ефективні в солюбілізації. Наукові дослідження щодо використання твін 20, твін 80 як відновників відрізняються: за даними [468-471] їх відновлюючи властивості проявляються при високих температурах та протягом тривалого часу (від годин до днів) за іншими даними вони можуть легко відновлювати іони благородних металів та формувати НЧ різного розміру при кімнатній температурі за ~6 год. синтезу.

Представники групи Triton: Triton X-100, Triton X-114, Nonidet P-40 (NP-40), Igepal® CA-630 є досить схожими, дещо відрізняючись у середній кількості (n) мономерів на міцелу (9,6, 8,0, 9,0 і 9,5 відповідно) і розподіл за розміром їх головної групи на основі поліетиленгліколю (ПЕГ). Перевагою вище зазначених сполук є їх не токсичність у порівнянні з іншими представниками даного класу сполук. Амфіфільні молекули, які містять дві частини: одну водонепроникну частину або масляну, називають гідрофобною або ліпофільною, а іншу водну, гідрофільну. У водному середовищі ці амфіфільні молекули (а саме, поверхнево-активні речовини, ліки, полімери тощо) можуть утворювати своєрідні самоорганізовані молекулярні збірки вище їх критичної концентрації міцелоутворення.

Було проведено аналогічний до попередніх типів стабілізаторів комплекс досліджень, щодо визначення закономірностей формування та характеристик

НЧС при використанні стабілізаторів не іоногенних ПАВ, а саме: поліоксіетіленсорбітана моноолеату та Triton X-100 [472, 473].

На рис. 3.38 наведено спектри одержаних колоїдних розчинів НЧС від тривалості дії розряду плазми на вихідний розчин при різних значеннях об'ємної частини [Tween-80/20]=0,1-0,3 мл (0,25-0,75 %) та сталій початковій концентрації Ag^+ для 3,0 ммоль/л.

За взаємозв'язком між оптичними властивостями наночастинок срібла (смуги ЛППР), поверхневими характеристиками та розподілом НЧ за розмірами зроблено узагальнюючі висновки щодо закономірностей формування, росту на розмірних параметрів НЧ. Встановлено, що загальні закономірності формування НЧ збігаються з даними наведеними в попередніх розділах для стабілізаторів інших класів сполук.

Тому зробимо лише узагальнені висновки. Спектри розчинів наночастинок одержаних протягом 0,33-5 хв. дії розряду при різних С Tween-80 та сталій вихідній концентрації свідчать про поступове утворення наночастинок срібла. Стадія плазмової обробки систем Ag^+/Стаб до 1 хв характеризується інтенсивним ростом оптичної густини системи та відповідним зниженням pH розчину. Також за розрахованим значенням константи швидкості реакції встановлено, що Tween-80 виступає в якості стабілізатора при плазмохімічному формуванні НЧС. Загалом обробка розчинів при різних співвідношеннях (Ag^+/Tween-80) протягом ~5 хв. дозволяє отримати розчини НЧС з найвищими значеннями оптичної густини (піки ППР (λмакс) при 350-390 нм оптична густина A=2,2-2,7). Зі спектрів видно, що збільшення кількості Tween-80 сприяє збільшенню оптичної густини і зсуву піка ППР у довгохвильову зону до 390 нм з роздвоєнням піка (358 нм). Встановлено, що при всіх досліджуваних співвідношеннях [Ag+]/[Tween-80] при фіксованих початкових концентраціях прекурсору в результаті дії плазмового розряду на

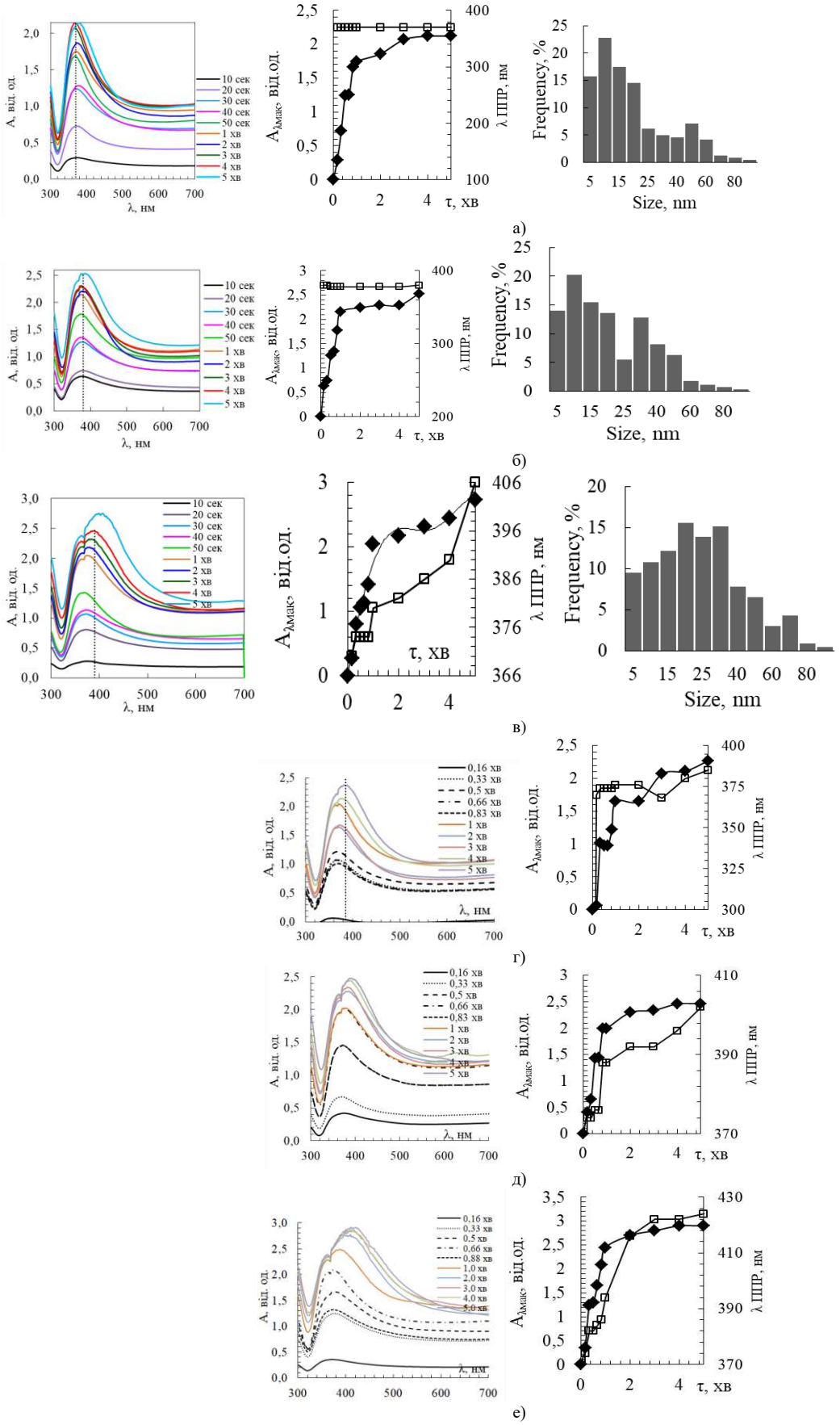
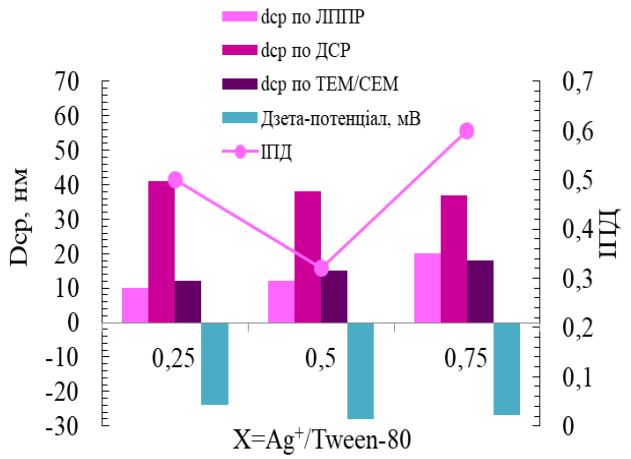
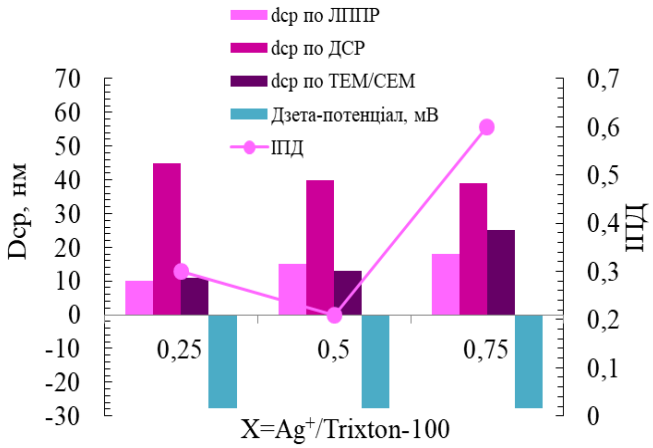


Рисунок 3.38 – Спектри одержаних НЧС, зміна ЛППР та оптичної густини залежно від тривалості дії розряду плазми на розчин та відповідно гістограми розподілення за розміром а), г) 0.1 мл; б), д) 0,2 мл; в), е) 0,3 мл для Triton X-100 та Tween-80 при Ag^+ 3,0 ммоль/л

водний розчин Ag+/Tween-80 на спектрах формуються характерні піки ЛППР, що відповідають НЧ срібла переважно сферичної форми. По аналогії протоколу досліджень з іншими типами стабілізаторів було проведено визначення розмірних характеристик та показників стабільності НЧ в системах різними методами відповідно до ISO 20660:2019. Узагальнені дані впливу мольного співвідношення прекурсор/стабілізатор [Ag^+]/[Tween-80]/ [Trixton-100] =0,25-0,75 % об/об при різних Ag^+ та їх порівняння між собою представлено на рис. 3.39.



а)



б)

Рисунок 3.39 – Вплив вмісту [Tween-80] (а) / [Trixton-100] (б) w % об. на розмірні характеристики, дзета потенціал та ІПД визначений різними методами при Ag^+ 3,0 ммоль/л

Встановлено, що для різних представників цього класу сполук-стабілізаторів (Tween-80 та Trixton-100) середній розмір НЧ в системі найбільше узгоджується з середнім розміром НЧ визначеним методами СЕМ/ТЕМ та співвідношенням максимуму ЛППР (10-20 нм) ніж за методом ДСР. Встановлено, що для систем одержаних при Х=0,05-0,75 %об. середній діаметр утворених під дією плазмового розряду є близьким: d_{cp}≤12-18 нм для Ag^+ ~3,0 ммоль/л для Tween-80; d_{cp}≤10,0–12,0 нм для Trixton-100при Ag^+≈3,0 ммоль/л.

Визначений індекс полідисперсності для цих систем 0,3-0,2, що характерно помірно дисперсному розподіленню НЧ в системах [37, 38].

Результати дослідження агрегативної стійкості утворених колоїдних систем після завершення плазмової обробки свідчать, що всі одержані системи НЧС стабільні та не схильні до агрегації при Х≥0,5. Відтак дзета – потенціал становить –26,0/-32,0 мВ, відповідно. Стеричний фактор полімерного ланцюга молекули сприяє стабілізації AgНЧ.

В табл. 3.14 наведено дані встановлених кількісних характеристик одержаних наносистем даним типом стабілізатора.

Таблиця 3.14 – Узагальнена характеристика одержаних наносистем срібла

Показник	Значення
Концентрація (Ag^+), ммоль/л	0,3-3,0 ммоль/л
ЛППР (A_{max}, нм)	380-402 нм
Розподілення за розміром, нм методом ДСР	35,0÷52,0
Розмір Ag НЧ, нм за методом ПЕМ	9,0÷11,5
Індекс полідисперсності	0,2-0,4
Фазовий склад	Металічний Ag
Форма	Сферична
Дзета-потенціал, мВ	– 26,0÷–35,7
pH	2,6-2,9

3.3.3 Одержання нанодисперсій срібла із застосуванням як стабілізатор органічних сполук екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини та характеристика їх фізико-хімічних властивостей

Як було показано в літературному огляді, рослини (екстракти) та мікроорганізми здатні взаємодіяти з катіонами благородних металів, при цьому відбувається відновлення катіона металу до нейтральних атомів із подальшою їх агрегацією до нанорозмірних кластерів. При цьому компонентні складові природних речовин одночасно виступають в якості відновників/стабілізаторів НЧ [474-479]. Особливістю наносистем срібла, одержаних з використанням органічних сполук вторинних метаболітів рослинної сировини, в порівнянні з системами одержаними в попередніх підрозділах, є антиоксидантні властивості, набуття яких у наночастинок одержаних із використанням традиційних стабілізаторів малоймовірна, чи буде маловиражена [485-488].

За останнє десятиліття вже маються загальновідомі напрацювання вчених, що дозволяють більш ґрунтовно підходити до вибору рослинної сировини та загальному синтезу наносистем для більш керованого формування наносистем з заданими властивостями. Наразі можна виділити наступні загальні положення синтезу благородних металів:

– параметри синтезу наносистем металів. Як відомо, основні фактори, що впливають на швидкість реакції та форму наночастинок при синтезі це концентрація екстракту, тривалість синтезу, pH, температура та концентрація прекурсору. Наразі вже експериментально встановлено, що технологічно доцільна тривалість синтезу НЧ становить 8-20 хв., в широкому діапазоні pH = 2-8, при температурі 65-85°C; здійснення процесу синтезу НЧ при кімнатній температурі в більшості робіт становить ~24 год. Доцільним співвідношенням екстракту до розчину прекурсору є $[Me^{+}]$:[Екст]=[1]:[10] ÷[1]:[80];

– рослинна сировина. У цьому аспекті єдиної тенденції не спостерігається. Дослідження здійснюють з лікувальними травами, листям

дерев, квітами, кореневими системами тощо. Найчастіше науковці використовують біоматеріали, що присутні в регіонах проживання, чи є популярними в різних регіонах світу чи вже відомі з результатів робіт інших авторів [485-488].

– методи/системи екстрагування. Відтак зі значної кількості експериментальних робіт та з оптимізації процесу екстрагування різними способами відомо, що з ряду факторів температура, pH, тривалість екстрагування тощо найбільший вклад має співвідношення розчинника до рослинної сировини, тобто гідромодуль. Саме цей показник корелює з загальним вмістом фенольних та флавоноїдних сполук в екстрактах і, як наслідок, визначає відновлювальну здатність екстрактів при послідуючому хімічному синтезі НЧ срібла.

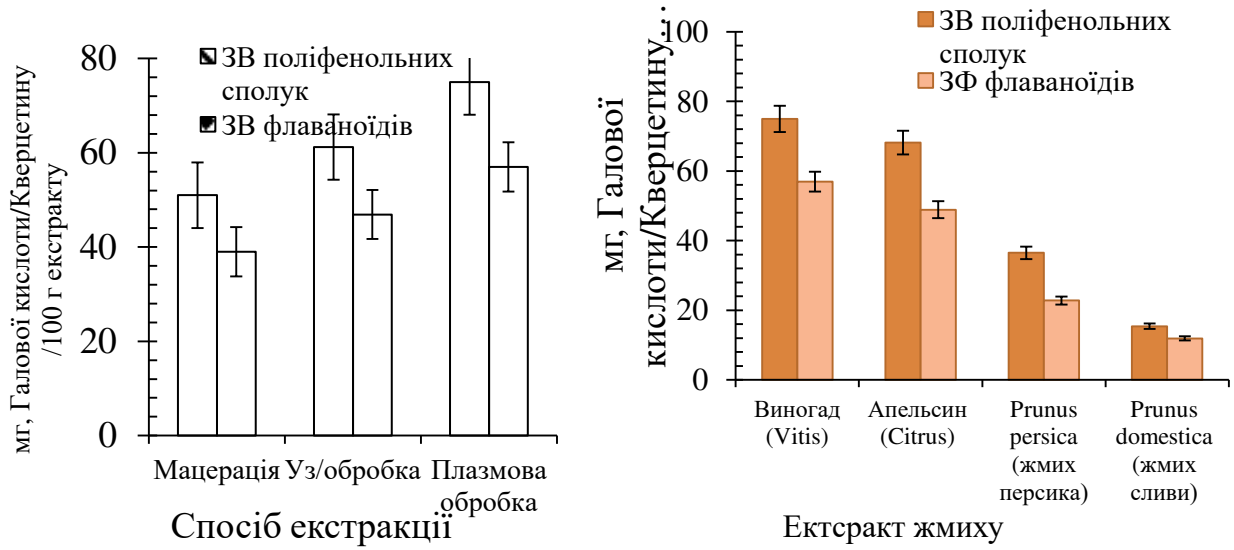
Відтак методи екстрагування та розчинники, що використовуються для екстрагування рослинної сировини мають бути спрямовані на максимальне вилучення органічних сполук, що належати до цих груп для забезпечення максимального відновлення прекурсору срібла до наночастинок та їх стабілізації. Наразі найчастіше використовують водні та водно-спиртові розчинники для екстрагування при значенні гідромодуля ~[1]:[20]÷[1]:[15] [11, 12]. Найчастіше використовуваним методом екстрагування для подальшого синтезу НЧ є традиційна мацерація (кип’ятіння). Інтенсифікуючим є вплив широкого переліку чинників: застосування водних, водно-етанольних розчинів, іонних рідин різного складу та співвідношень [480, 481], застосування ультразвуку, мікрохвильового опромінення [482, 483] тощо. В деяких закордонних джерелах з’являються перші публікації щодо обробки гомогенних та гетерогенних систем, в тому числі та рослинної сировини для екстрагування фітокомпонентів (органічних сполук) із застосуванням плазмових розрядів різної конфігурації [484]. Однак системні дослідження використання відходів рослинної сировини агропромислового (плодово-ягідного) комплексу України, як окремо так, і у комбінації з плазмовою обробкою, на різних етапах одержання наночастинок (екстрагування, синтез) наразі в літературі майже

відсутні. Окрім екологічності екстрактів застосування відходів агропромислового сектору відповідає сучасним вимогам валоризації агропромислових відходів у світі та Україні.

Враховуючи вище зазначене, було досліджено закономірності формування наносистем, а також вплив основних параметрів синтезу на формування та розмірні характеристики наночастинок срібла. До досліджуваних параметрів належать: тип сировини, гідромодуль, тривалість синтезу тощо. Аналіз літературних джерел щодо застосування рослинної сировини для синтезу наносистем, свідчить, про те, що процес відновлення/стабілізації НЧ забезпечується переважно поліфенольними сполуками, що на першій стадії синтезу (екстрагування сировини) екстрагуються в розчинник. В значній кількості робіт [485-490] цей показник на пряму пов’язують і з послідуючими антиоксидантними властивостями одержаних наносистем.

На підставі критичного огляду літературних даних в якості досліджуваної сировини було вибрано відходи рослинної сировини – відходи плодово-ягідних культур. Представники цього класу за компонентним складом містять значну кількість поліфенольних сполук. З урахуванням глибокого аналізу сировинної світової бази та України, для досліджень було вибрано жмихи наступних плодово-ягідних культур: *Vitis* (виноград), *Citrus* (апельсин), *L. peach pomace* (персик), *Prunus domestica* (слива). Попередньо було проведено дослідження впливу типу (способу) екстракції відходів рослинної сировини та типу розчинника на ступінь загальний вміст фенольних сполук (ЗВФС) та флавоноїдів (ЗВФ) вилучених в екстракт. Результати представлено на рис. 3.40.

ЗВФС та ЗВФ було вибрано в якості критеріального фактора, що визначає формування, стабілізацію та антиоксидантні властивості синтезованих наносистем [481]. В якості досліджуваних систем було використано традиційну мацерацію та ультразвукову екстракцію з додатковим одночасним продуванням киснем повітря (на прикладі сировини жмих винограду) та розчинники з різним ступенем полярності (рис. 3.40 (а)).



а) б)

Кафтарова кислота		-1,05766	-1,2246	0
Ферулова кислота		-1,03637	-1,39407	0
Галова кислота		-1,24859	-2,41305	0
Хлорогенова кислота		-2,71371	-3,91742	0
Геспередин		-4,57398	-3,72362	0
Кверцетин		-3,02458	-4,22581	0
Мірицитин		-4,39465	-5,11234	0
Пеонідин-3-О-глюкозид		-4,11235	-8,61312	0
	log 10(X_RS)	0	10	100
% EtOH в системі EtOH:H_2O				

в)

Рисунок 3.40 – Порівняння ефективності різних способів екстракції та розчинників з різним індексом полярності (а, б) та розраховані індекси розчинності (log 10(X_RS) поліфенольних сполук визначених методом комп’ютерного моделювання COSMO-RS (в)

Загальне порівняння ефективності екстрагування ЗВФС та ЗВФ свідчить про перевагу плазмохімічного способу (на 10-15%) у порівнянні із досліджуваними способами.

Одержаний результат обумовлений комплексом фізико-хімічних процесів та дією окисних сполук, що утворюються в реакційному середовищі і як наслідок збільшують ефективність екстракції ЗВФС та ЗВФ. Підтвердженням ефективності додаткового окиснення органічних сполук одержаних екстрактів є дані комплексу проведених досліджень [481]. Відтак встановлено та обґрунтовано, що при екстрагуванні рослинної сировини, з метою послідуючого використання сполук відновлення НЧ та їх стабілізації при синтезі наноматеріалів, доцільним є додаткове окиснення сполук. Під час досліджень окиснення здійснювали барботуванням системи Уз/екстрагування киснем. Отримані дані свідчать, що в екстрактах в залежності від виду рослинної сировини ЗВФС та ЗВФ сполук складає: для виноград (*Vitis*) ~75,1 та 57,0 мг/г еквівалента галової кислоти (ГК)/еквіваленту кверцетину); для *Citrus* (апельсин) ~68,2 та 48,9 мг/г еквівалента галової кислоти (ГК)/еквіваленту кверцетину); для *Prunus persica* (жмих персика)~38,2 та 22,0 мг/г еквівалента галової кислоти (ГК)/еквіваленту кверцетину); для *Prunus domestica* (жмих сливи) ~15,3 та 8,5 мг/г еквівалента галової кислоти (ГК)/еквіваленту кверцетину). рослинної сировини було встановлено ступінь екстрагування поліфенольних сполук ЗВФС та ЗВФ плазмово-рідинним способом. Результати досліджень наведено на рис. 3.40. За аналізом літературних даних такий рівень екстрагування органічних сполук є достатнім для проведення синтезу та стабілізації наносистем металів. Було здійснено комплекс досліджень щодо екстрагентів із різним індексом полярності дистильована вода та розведених розчинів з етанолом на вилучення загального вмісту фенольних сполук та флавоноїдів.

Для встановлення оптимального розчинника, доцільно визначитись зі спектром органічних сполук, що підлягають екстракції з обраних типів рослинної сировини. Широко визнано, що поліфенольні сполуки – основний

клас сполук, що міститься у плодово-ягідних культурах, а полярні розчинники (вода) та розчинник із помірною полярністю (етанол) та їх суміші забезпечують ефективне вилучення цих сполук.

На основі теоретичних (визначених методом комп'ютерного моделювання COSMO-RS значень індексів розчинності основних представників групи фенольних сполук) встановлено, що для більш ефективної екстракції флавоноїдів, антоціанів та фенольних кислот у групі поліфенольних сполук є використання води. Значення відносної розчинності оцінено показником log10(x_RS) рис. 3.40 (в). Логарифм найвищої розчинності встановлено рівним 0 і належати до етанолу, а розчинник вода та водно-спиртові суміші наводяться відносно нього. Отримані результати свідчать, що використання у якості екстрагента води є доцільним розчинником для екстракції розглянутих сполук та відповідає концепції «зелених» розчинників. Рис. 3.40 містить секції різного кольору відповідно до значень відносної розчинності досліджуваних сполук у системі розчинників:

Зелений колір це вищий індекс розчинності (log10(x_RS) від 0 до −1);

Жовтий колір вказує на середній індекс розчинності (log10(x_RS) -1 до -4) порівняно з індексом еталонного розчинника;

Червоний колір вказують на низький індекс розчинності (log10(x_RS) >-4).

Відповідно до розробленого способу одержання наносистем срібла синтез здійснювали як і в попередніх дослідженнях із додаванням в реактор жмихів плодово-ягідних культур, для одночасного екстрагування рослинної сировини та синтезу в умовах дії над рідинного плазмового розряду.

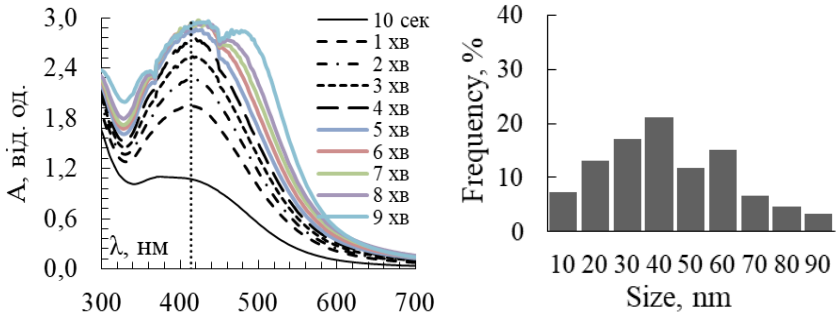
Як було показано в значній кількості робіт щодо одержання наночастинок першим та одним з основних етапів є оптимізації екстрагування різних видів сировини [475-480]. При цьому показник гідромодуля (співвідношення сировини до розчинника) є визначальним при екстрагуванні не зважаючи на спосіб його використання при синтезі наночастинок. Тому визначення впливу показника гідромодуля та тривалості екстрагування є критеріальними

факторами ефективності дії екстрагованих компонентів (поліфенольних сполук), як стабілізуючих компонентів наночастинок срібла, що утворюються.

Для вище зазначених видів рослинної сировини було проведено комплекс досліджень, подібний при дослідженні інших типів стабілізаторів для визначення закономірностей формування НЧ срібла та їх характеризації [485-489]. Аналіз спектрів зміни інтенсивності, положення піків поверхневого плазмонного у поєднанні з даними зниження концентрації іонів Ag^+, результатами скануючої мікроскопії та розподілення наночастинок за розміром різними методами дозволив зробити ряд висновків щодо закономірностей одержання НЧ та визначити параметри, які впливають на наносистеми срібла при використанні в якості стабілізаторів вторинних метаболітів рослинної сировини.

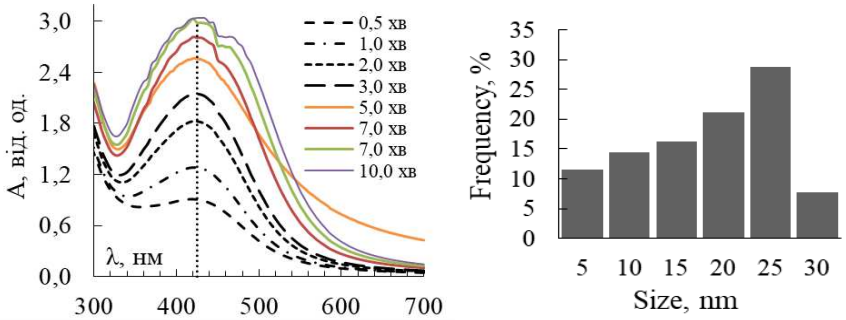
На рис. 3.41-3.43 показано узагальнені дані щодо одержання та характеристики одержаних колоїдних розчинів НЧ при використанні різних типів рослинної сировини, тривалості обробки розрядом плазми, значення гідромодуля екстрагування, вихідної концентрації прекурсору під час сумісного плазмохімічного екстрагування/синтезу.

Аналіз комплексу отриманих даних та їх порівняння з відповідними при використанні традиційних типів стабілізаторів дозволив зробити ряд висновків про типовість закономірностей синтезу і характеристик НЧ та окремі їх особливості. Загалом при всіх досліджуваних типах рослинної сировини, значеннях гідромодуля (тверде:рідина), вихідних концентраціях Ag^+ в результаті плазмової дії розряду формуються колоїдні розчини НЧ срібла про що свідчать відповідні піки ЛППР при λ=425-440 нм (рис. 3.41 а-б). Однак видно, що цей показник впливає на швидкість формування піків ЛППР на різних стадіях формування НЧ. Відомо, що процес відновлення НЧ забезпечується переважно поліфенольними сполуками, в той час, як стабілізація утворення НЧ здійснюється комплексно полі фенольними сполуками, аміногрупами та іншими. З одержаних даних рекомендованим значенням гідромодуля є [1]:[10-20]≤T:P≤[1]:[60].



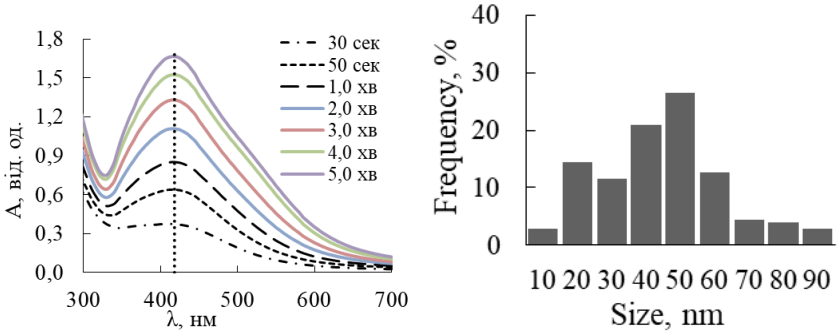
[T]:[P]=[1]:[20]

а)



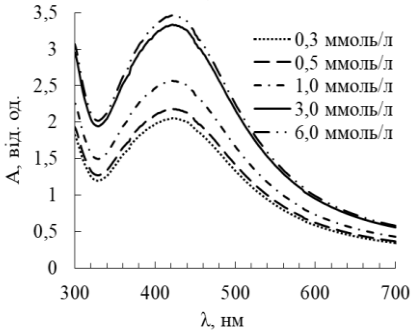
[T]:[P]=[1]:[40]

б)



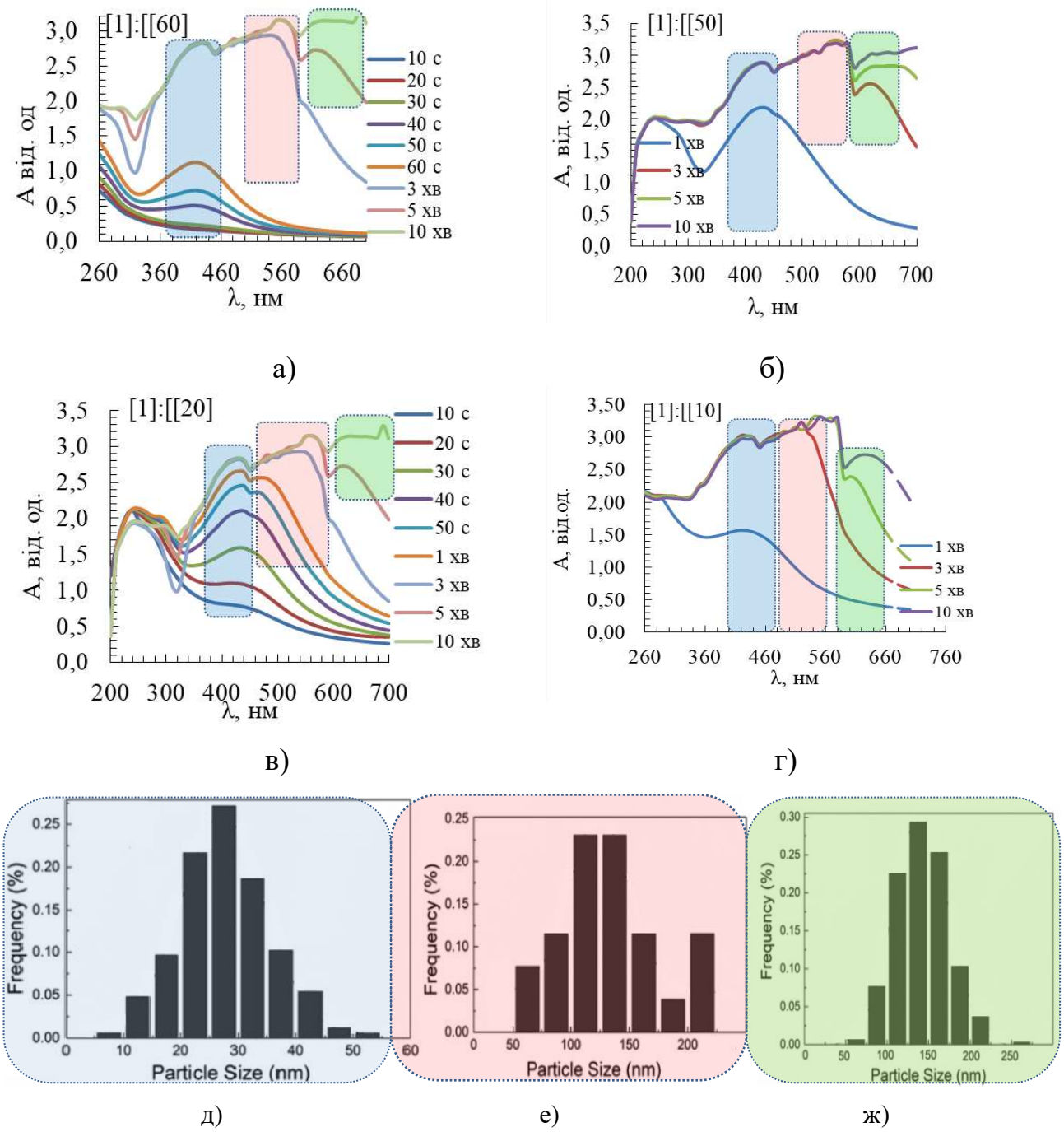
[T]:[P]=[1]:[60]

в)



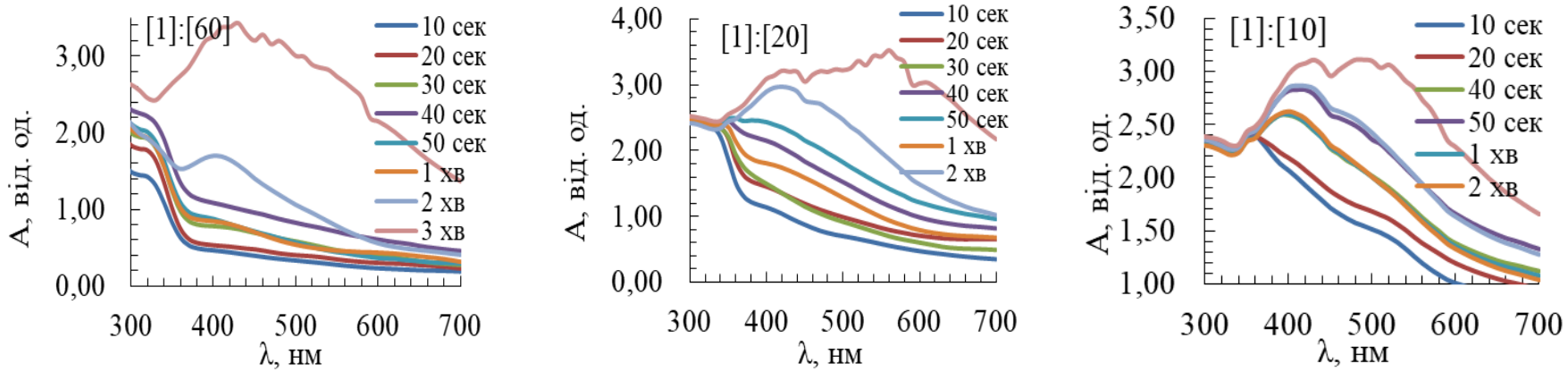
г)

Рисунок 3.41 – Типові спектри та розподілення за розміром НЧС при різних значеннях гідромодуля (X=[T]:[P]=1:10 (а), X= 40 (б), X=60 (в) при C_{Ag+} 1,0 ммоль/л) та узагальнені спектри НЧС при різних початкових C_{Ag+} (τ=5 хв синтезу) (г), узагальнення розмірних параметрів різними методами при використанні *Vitis (виноград)* (д)

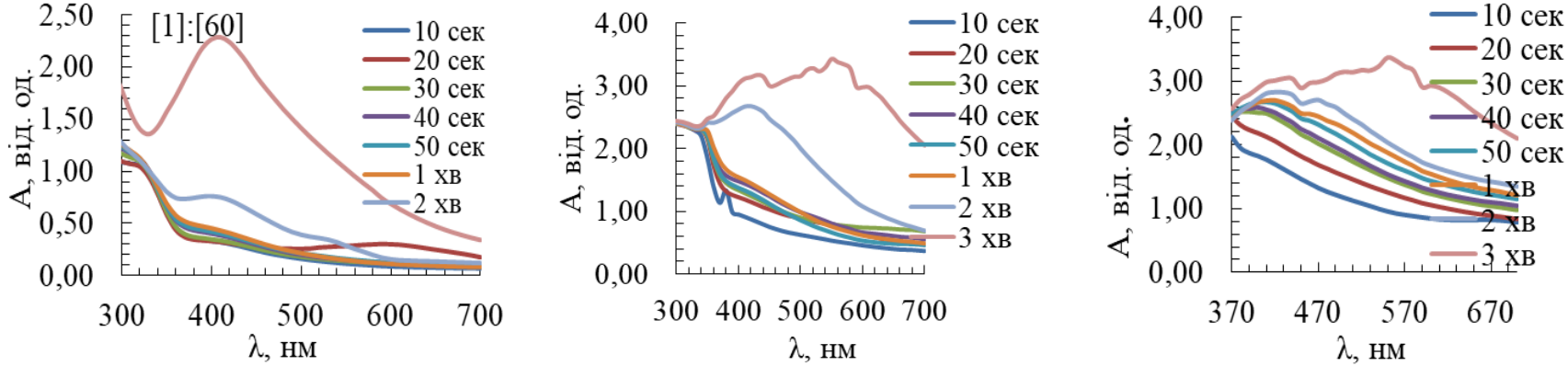


[T]:[P]=1:20

Рисунок 3.42 – Спектри одержання наночастинок срібла із використанням зеленого стабілізатора – *Prunus persica* (жмих персика), при різних значеннях гідромодуля X=[T]:[P], C_{Ag+} 3,0 ммоль/л (а-г), розподілення за розміром (д-ж)



а)



б)

Рисунок 3.43 – Спектри одержання наночастинок срібла із використанням стабілізатора (*Prunus domestica* (жмих сливи)) при різних С Ag^+ (3,0 ммоль/л) (а), Ag^+ (1,0 ммоль/л) (б) та варіюванні значень гідромодуля Х=[Т]:[Р]

Таким чином можна підсумувати, що основна роль відновлення іонів прекурсору забезпечується продуктами обробки водного середовища розрядом плазми, як і при використанні традиційних стабілізаторів у попередньому розділі. Тому загальними висновками може бути те, що при виборі рослинної сировини для даного типу стабілізатора важливим є попередній аналіз його компонентного складу/або одержаних екстрактів та якісне/кількісне визначення сполук, що відповідають за синтез/стабілізацію НЧ. Відтак стабілізуюча дія «зелених» стабілізаторів під час синтезу НЧ корелює з загальною кількістю поліфенольних та флавоноїдних сполук в рослинній сировині та в досліджуваних системах зменшується в ряду: *Vitis* (виноград) > *Citrus* (апельсин) > *Prunus persica (*жмих персика*)*> *Prunus* (слива).

Додатково було досліджено основні характеристики наносистем срібла (середній розмір НЧ, індекс полідисперсності, ζ-потенціал) одержаних із використанням жмихів при різних початкових концентраціях прекурсору методом відповідно до стандарту. Узагальнені результати наведено на рис. 3.44.

Загалом для одержаних наносистем характерне збільшення середнього розміру НЧ та індексу полідисперсності при підвищенні вихідної концентрації прекурсору, що є закономірним. Значення ζ-потенціалу для досліджуваних систем відповідає стабільним колоїдним розчинам. Встановлено, що показники середнього розміру НЧ, індекс полідисперсності та дзета-потенціал, що є основними для характеризації наносистем варіюються від типу використовуваної сировини та корелюють з кількістю ЗВФС та ЗВФ. Зниження кількості останніх збільшує середній розмір НЧ та полідисперсність НЧ та знижує стабільність одержаних наносистем.

Узагальнені характеристики одержаних наносистем срібла із як стабілізатор екстрактів перероблення вторинної рослинної сировини представлена в табл. 3.15.

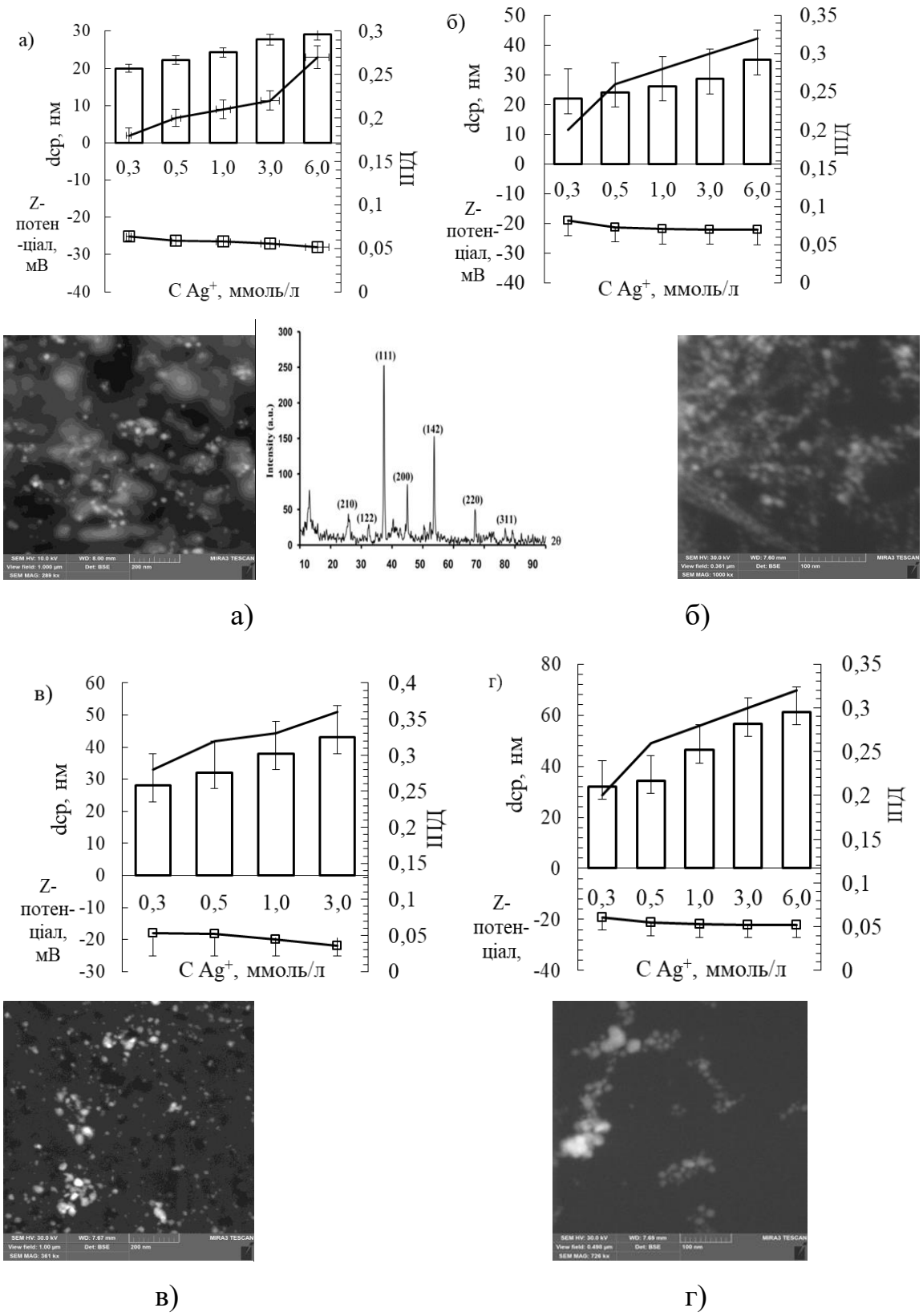


Рисунок 3.44 – Характеристики наносистем срібла (середній розмір НЧ, індекс полідисперсності, дзета-потенціал) одержаних із використанням стабілізаторів продуктів перероблення рослинної сировини (жмихів виноград (*Vitis*) > апельсин (*Citrus*) > персик (*Prunus*) > слива (*Ribes L.*)) залежно від початкових концентрацій прекурсору

Таблиця 3.15 – Узагальнені характеристики одержаних наносистем срібла із застосуванням як стабілізатор екстрактів перероблення вторинної рослинної сировини

Тип сировини /жмих	ЗВФС/ ЗВФ	ЛППР λ, нм	dср ДСР (ІПД)	dср СЕМ/ ПЕМ, нм	ζ-потенціал	pH
Vitis (виноград)	75/57	414-425	58-85	20-29,1	-22÷-28	2,5-2,1
Citrus (апельсин)	68,2/48,9		68-92	22-35	-19÷-22	
Prunus persica (персик)	36,5/22,8		78-110	28-43	-19÷-22	
Prunus domestica (слива)	15,42/11,9		85-130	32-61	-19÷-22	

Враховуючи отримані вище данні запропоновано використання показників загального вмісту поліфенольних сполук (ЗВФС) та флавоноїдів (ЗВФ) як прогностичного та порівняльного параметра стабілізуючої дії екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини для контролю росту (розмірних параметрів) НЧ при плазмохімічному синтезі. Кореляційні залежності ефективності стабілізації НЧ при їх формуванні мають наступні закономірності, які прослідковуються для екстрактів досліджених типів сировини: ЗВФС на рівні 25,3÷75,1 еквівалента галової кислоти (ГК)/г екстракту та ЗВФ в межах 5,5-57,1 мг/г еквівалента кверцетину обумовлює формовання дисперсії наночастинок срібла з наступними показниками: середній розмір утворюваних НЧ 20,0–61,0 нм, ІПД 0,27–0,35, дзета-потенціалу від –21,0 до –27,0 мВ.

Ефективність дії досліджуваної сировини зменшується в ряду: виноград (*Vitis*) ≥ апельсин (*Citrus*) > персик (*Prunus persica*) ≥ слива (*Prunus domestica*), що корелює з зменшенням екстрагованої кількості ЗВФ. Встановлено, що в рамках цієї групи спільними критеріальними є наступні фактори, значущість яких знижується в ряду: «*загальний вміст фенольних сполук/загальний вміст флавоноїдів*» > «*гідромодуль [Т]/[Р] під час синтезу*» > «*тривалість плазмової обробки* $\tau_{обр}$ *КНП*».

3.4 Плазмохімічне одержання та характеризація нанокомпозиту (модифікований титан (IV) оксид наночастинками срібла)

Однією з основних проблем підвищення ефективності фотоактивних матеріалів, таких як титан (IV) оксид, є розширення спектральної області їх чутливості без погіршення інших параметрів, що визначають їх фотоактивність (рекомбінаційні втрати носіїв, характеристичні розміри частинок твердого тіла, морфологія поверхні та ін.) [491, 492].

На ступінь фотокаталітичної активності TiO_2 пропорційно впливає кількість електронів, що утворюються в зоні провідності за рахунок поглинання ультрафіолетового випромінювання. Крім цього, фотокаталітична ефективність матеріалу залежить від кількості електронів навколо енергії Фермі, а значить, ширини забороненої зони (ШЗЗ). Однак, ширина забороненої зони TiO_2 лежить в діапазоні 3,0-3,2 еВ, тобто максимум його поглинання знаходиться в ультрафіолетовому діапазоні спектра. Це призводить до його низької ефективності під впливом видимого випромінювання, оскільки УФ-частина спектра складає лише 7 % сонячної енергії, в той час, як на видимий діапазон припадає 48 % енергії. Як назначається в літературному огляді, з метою зменшення ширини забороненої зони титану (IV) оксид модифікують різними способами [500]. Одним із доцільних методів, для подальшого практичного використання в різних галузях, є модифікація за рахунок допування металами, створення композитів на основі двох напівпровідників, оксидних нанесених систем тощо. Нанесення металевих допантів на поверхню напівпровідника істотно змінює фізико-хімічні властивості поверхні, завдяки чому змінюються й фотокаталітичні властивості. Наявність металу на поверхні TiO_2 може змінювати кінцевий склад продуктів і швидкість фотокаталітичної реакції. На підставі аналізу закордонної та вітчизняної літератури [491, 492, 29, 87-94, 98] та перспективи використання матеріалу як фотокаталізатора, найбільш використовуваним є метод осадження «in sute», що означає на поверхні

матеріалу. Отже, на цьому етапі досліджень здійснено відновлення іонів срібла з водного розчину солі срібла та досліджених вище типів стабілізаторів шляхом його опромінення розрядом плазми за присутності в реакторі порошку оксид титану [493]. Таким чином було одержано композитний матеріал – титан (IV) оксид (метал-напівпровідникову наноструктуру). Відтак НЧ срібла, що формуються під дією розряду плазми будуть розташовані на поверхні оксид титану по типу «ядро/оболонка» і обумовлювати фотокаталітичні процеси.

Відомо, що TiO_2 має кілька алотропних модифікацій, серед яких промислове застосування знайшли рутил і анатаз. Водночас в рідко фазних реакціях високу активність демонструє TiO_2 з високим вмістом рутилу. Механізм утворення фотокаталітично активної поверхні частинки TiO_2 включає утворення дірок у валентній зоні (+VB h) і електронів у зоні провідності (+ CB e) за рахунок поглинання фотона, енергія якого більша або дорівнює ширині забороненої зони напівпровідника. Зв'язок між шириною забороненої зони напівпровідника Eg, коефіцієнтом поглинання a та частотою випромінювання n виражається відповідно до формули (3.13) [491, 492, 29, 87-94, 98]:

$$ahv=C(hv–Eg)\ m\ , \qquad (3.13)$$

де C – коефіцієнт,

Eg – енергія, що відповідає ширині забороненої зони,

m – коефіцієнт, що визначає природу оптичного переходу з коефіцієнтом поглинання a. Степеневий показник m може приймати значення 1/2, 3/2, 2 або 3 для прямих дозволених, прямих заборонених, непрямих дозволених та непрямих заборонених переходів, відповідно.

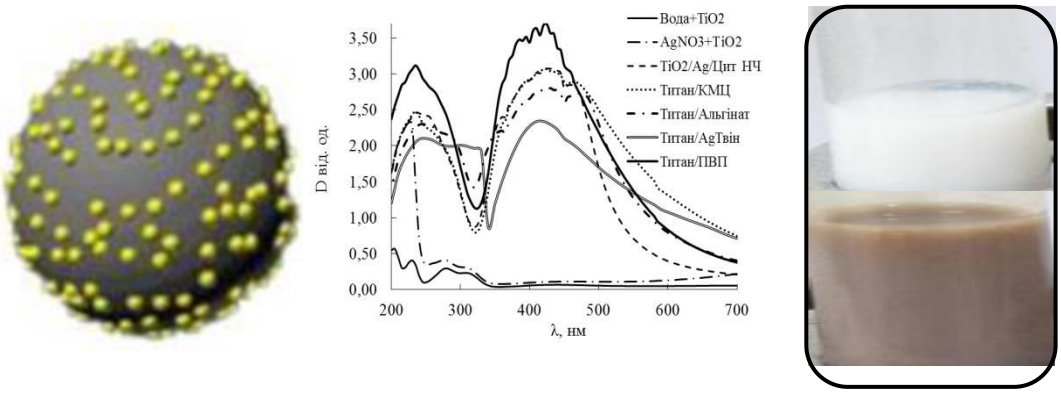
На рис. 3.45 наведено спектри модифікованих $TiO_2/Ag_{НЧ}$ методом плазмохімічного осадження на титан (IV) оксид із стабілізаторами НЧС різних класів сполук.

Порівняння спектрів не модифікованого оксид титану та композитного матеріалу TiO_2/AgНЧ свідчить про наявність на спектрах останніх виражених піків при 420-450 нм, що характеризують НЧС. Одержані піки є більш

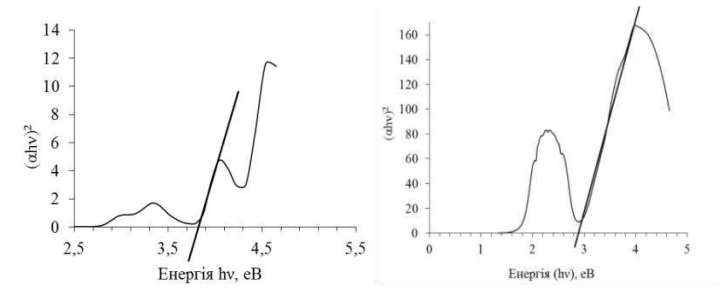
широкими та зміщеними у довгохвильову зону, що свідчить про формування (осадження) НЧС на поверхні частинок TiO_2. За одержаними спектрами було розраховано значення ширини забороненої зони для одержаних метал-напівпровідникових наноструктур (композитів) (рис. 3.56). Видно, що для немодифікованого TiO_2 характерними є прямозонні оптичні переходи, причому для системи з фазою рутил, значення ширини забороненої зони становить близько 3,7 еВ, що є близьким результатом до літературних даних [500, 501, 29, 87-94, 98], згідно з якими значення ширини забороненої зони для прямозонних оптичних переходів у випадку мікрокристалічного рутилу становить ~3,1–3,5 еВ. В свою чергу, зменшення ширини забороненої зони у модифікованих метал-напівпровідникових наноструктурах $TiO_2/Ag_{НЧстаб}$ становить ~ (2,6-2,8 еВ) (табл. 3.16) і на пряму свідчить про підвищення його фотокаталітичної ефективності. Слід зазначити, що при однаковому розрахунковому вмісті НЧС~(2% мас) та різних стабілізаторах показник ШЗЗ зберігається приблизно однаковий, що було очікуваним. Слід очікувати і приблизо однакову ФКА і сполуки стабілізаторів не будуть відігравати негативної дії.

Таблиця 3.16 – Значення ШЗЗ для метал-напівпровідникових наноструктур

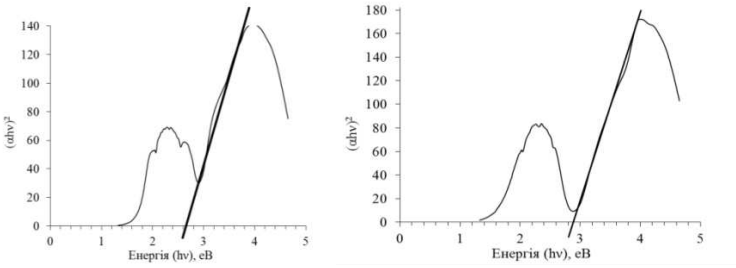
Зразок	Ширина забороненої зони, ΔE, мВ	Питома поверхня, $м^2/г$	Дзета-потенціал у воді
TiO_2 (рутил)	3,8	48,7	-13,0
TiO_2 P 25	3,17	57,0	-12,0
TiO_2/Ag цит	2,8	64,6-79,8	-11,7
TiO_2/Ag Альг	2,6		
TiO_2/Ag КМЦ	2,8		
TiO_2/Ag ПВП	2,9		
TiO_2/Ag Твин	2,7		



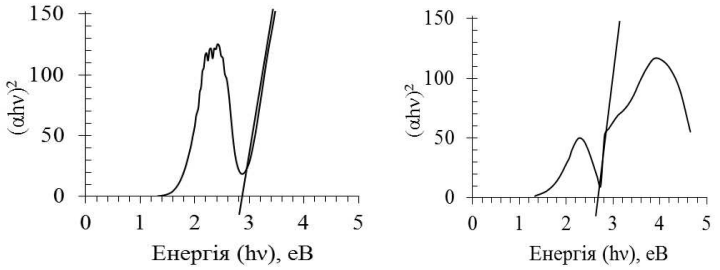
а



б) в)



г) д)



е) ж)

TiO_2 (б); $TiO_2/Ag_{цит}$ (в); $TiO_2/Ag_{Альг}$ (г); $TiO_2/Ag_{КМЦ}$ (д); $TiO_2/Ag_{ПВП}$ (е)

$TiO_2/Ag_{Твін}$ (ж)

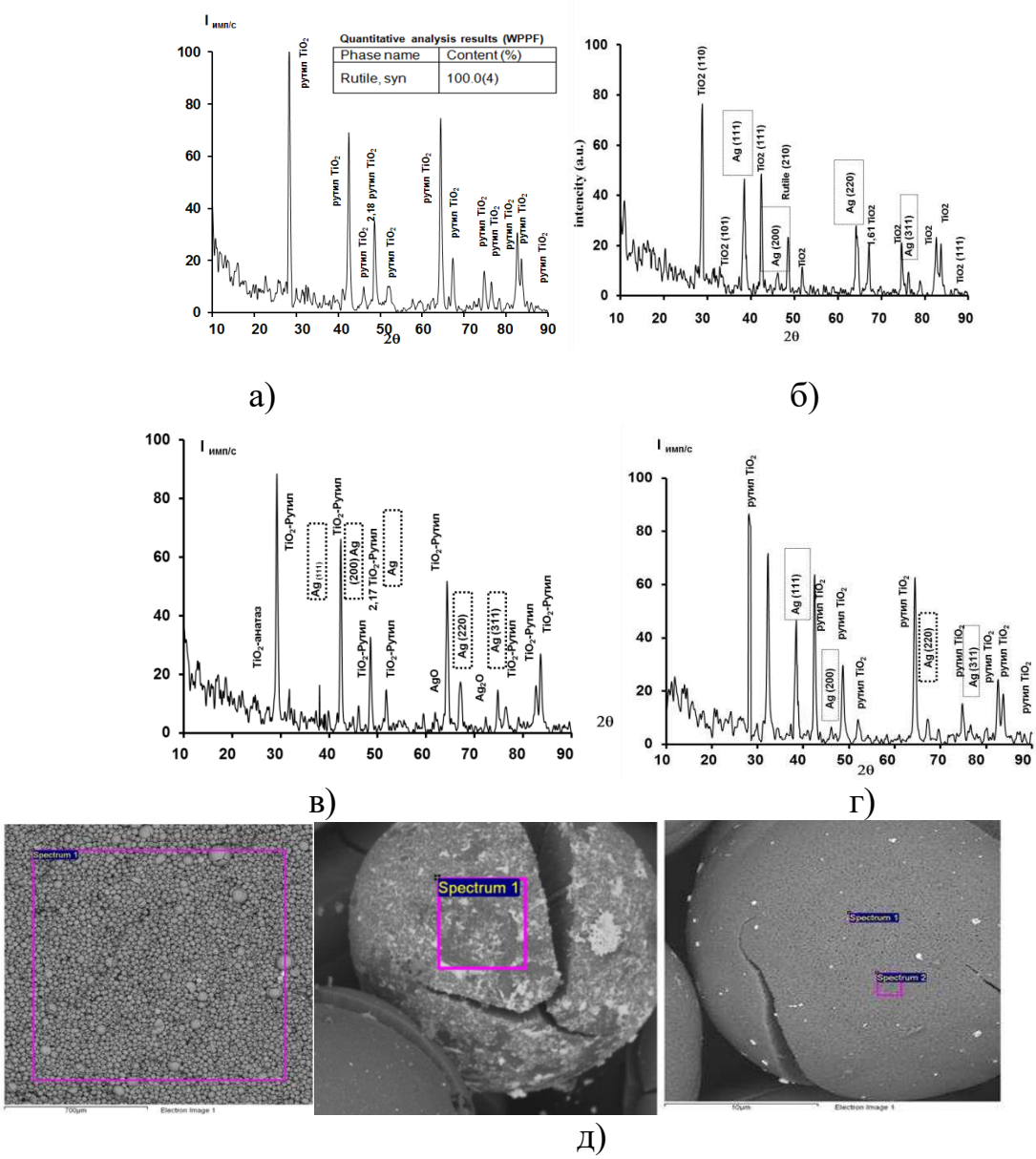
Рисунок 3.45 – Спектри плазмохімічно одержаних дисперсій метал-напівпровідникових наноструктур TiO2/AgНЧСтаб (а) та вигляд $(\alpha h\nu)^2$ як функції $h\nu(\Delta E)$ для метал-напівпровідникових наноструктур для визначення ШЗЗ при використанні різних стабілізаторів (в-ж)

Дослідження питомої поверхні модифікованих зразків свідчить, що площа поверхні чистого TiO_2 становила 48,7±2 $м^2$ $г^{-1}$ і це значення залишалося незмінним для всіх зразків, декорованих Ag.

Виконано рентгеноструктурний аналіз плазмохімічно одержаних метал-напівпровідникових наноструктур (рис. 3.46). Відтак в досліджуваних зразках ідентифікуються основні піки, характерні рутильній фазі оксид титану 2θ°: (110) 27,4°; (101) 36°; (111) 41,2°; (210) 44,2°. Також ідентифіковано піки при 2θ°: 32,16°; 38,1°; 46,4°; 66,74° і 76,84°, що відповідають (122), (111), (200), (220) і (311) кристалічним площинам для кубічної кристалічної структури срібла (карта JCPDS № 04-0783). Таким чином, аналіз результатів свідчить, що всі модифіковані зразки на відміну від «чистого (не модифікованого)» TiO_2 наряду з основною фазою рутилу містять металеве срібло специфічний пік Ag при 2θ=44°. Аналіз одержаних рентгеноструктур при різних стабілізаторах плазмохімічного формування НЧС та композиті свідчить, що вони не впливають на склад одержаного композиту і формування наночастинок Ag на поверхні кристалів без порушення кристалічної структури TiO_2.

Досліджено елементний склад метал-напівпровідникових наноструктур $TiO_2/Ag_{НЧСтаб}$ (рис. 3.46). Загалом, одержані результати свідчить про присутність НЧ Ag в досліджуваних зразках в кількості ~2%. мас. (як і було розраховано відповідно до методики), що відповідає повному відновленню іонів арґентуму з розчину прекурсору під дією КНП.

Для дослідження структури та розташування утворюваних НЧ срібла в результаті модифікування на поверхні TiO_2 здійснено мікроскопічне дослідження модифікованого оксид титану (рис. 3.47). Результати мікроскопічних досліджень модифікованих зразків свідчать, що НЧ срібла розташовані на поверхні модифікованого оксид титану і формують структуру «покриття» чи ядро-оболонка не суцільної структури. При цьому розмір НЧ становить 10-30 нм. Одержані результати є очікуваними, оскільки осадження НЧС здійснювалось на вже сформований комерційний порошок TiO_2.



Спектр	O, мас %	Ti, мас %	Ag, мас %	Загальний склад
Зображення А				
Спектр 1	33,84	54,79	11,37	100,00
Спектр 2	47,70	52,10	0,20	100,00
Середнє	40,77	53,45	5,78	100,00
Зображення Б				
Спектр 1	O, мас %	Ti, мас %	Ag, мас %	Загальний
Спектр 1	35,08	62,22	2,0	100,00

TiO_2 (а); TiO_2/Agцит (б); TiO_2/AgАльг (в); TiO_2/AgКМЦ (г)

Рисунок 3.46– Рентгенограма зразків фотокаталізатора не модифікованого та модифікованого наночастками срібла Мікроскопічні зображення TiO_2/Ag при дослідженні його елементного складу (а- в) та елементний склад модифікованого оксид титану (г)

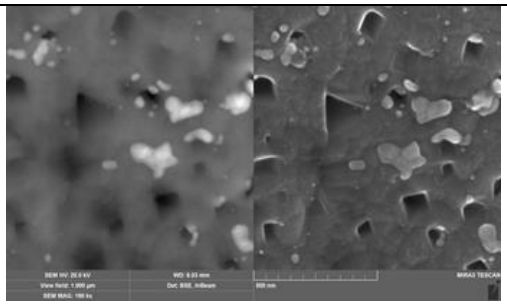
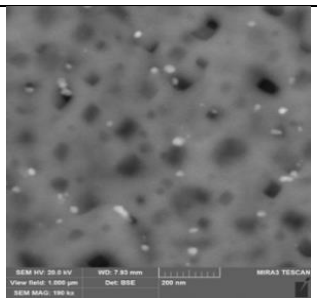
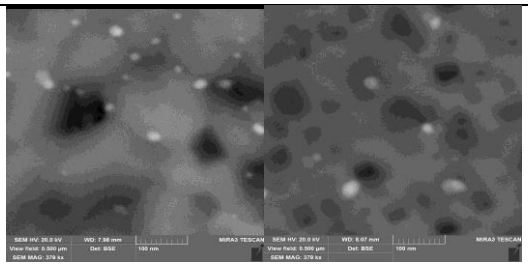
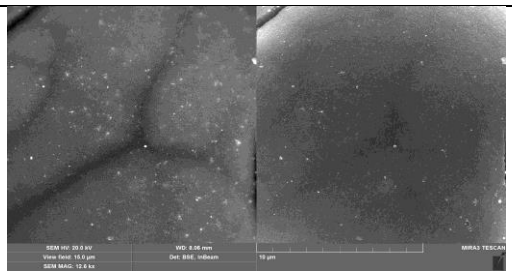
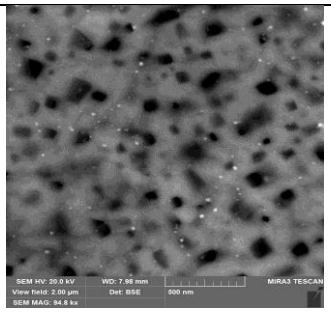
TiO_2/ $Ag_{цит.}$НЧ		
TiO_2/ $Ag_{Алг}$НЧ		
		
$TiO_2/Ag_{КМЦ.}$		
$TiO_2/Ag_{ПВП}$		

Рисунок 3.47 – Характеризація метал-напівпровідникових наноструктур складу (TiO_2/Ag)

Було досліджено вплив різної кількості допанту при модифікуванні TiO_2, а саме: 0,5-7,0 % мас. Ag НЧ на значення показника ШЗЗ. Встановлено, що підвищення мас. частки Ag більше ніж 2% не сприяє збільшенню ширини забороненої зони. Отримані дані узгоджувались з досвідом вчених [491, 492, 29, 87-94, 98]. Аналіз літературних даних свідчить, що переважна більшість дослідників використовують 2-5 % допанта, а фотокаталітичні властивості при цих значеннях відрізняються на ~10-12%. При подальшому зростанні часток і збільшенні їх концентрації фотокаталітична активність може зменшуватись внаслідок зростання ймовірності процесів рекомбінації електронно-діркових пар. Також дослідженнями встановлено, що тривалість обробки суспензії при модифікуванні повинна здійснюватись при аналогічних технологічних параметрах синтезу НЧ із стабілізаторами для формування НЧС та їх адсорбції на поверхні.

Тому доцільним було розглянути питання формування та росту НЧС на поверхні фотокаталізатора (TiO_2). В роботі авторів [492] проведено квантово-хімічні розрахунки щодо можливих шляхів адсорбції НЧС через кластери на поверхню рутилу та анатазу. При моделюванні структур для оптимізації кластери срібла, що мають оптимальну для газової фази геометрію, розміщували на різні ділянки поверхні TiO_2. Вибір поверхні рутилу (110) обумовлений тим, що ця поверхня є найбільш термодинамічно стабільною серед інших поверхонь рутильної модифікації TiO_2 [492]. Як відомо, на поверхні рутилу (110) можна виділити два основних центри для адсорбції кластерів срібла: у порожнистих поглибленнях (які складаються з трикоординованого атома кисню (O(3c)) та п'ятикоординованих атомів титану (Ti (5c)) і над рядом мостикових двокоординованих атомів кисню (O (2c)). Побудовано шість різних адсорбційних структур для димера срібла: чотири структури де Ag_2, розташовані в місцях над ланцюговими атомами кисню (по-різному) і два з розташуванням кластеру, адсорбованого у порожнистому місці. Для визначення механізму зв’язування срібла з поверхнею фотокаталізатора було побудовано діаграми щільності станів для досліджуваних структур.

За розрахованим значеннями енергій зв'язку ($E_{зв}$) (табл. 3.17) найбільш стійкою є структура Ag_2/TiO_2, де димер срібла розташований перпендикулярно поверхні над ланцюговим атомом кисню і адсорбція кластерів срібла відбувається переважно в поглибленнях між рядами кисневих мостикових атомів поверхні рутилу (110). Отримані дані загалом подібні, тим що отримано і іншими авторами, проте відрізняється порядок значень. Така різниця може бути обумовлена різними параметрами оптимізації та моделювання при проведенні квантово-хімічних розрахунків.

Таблиця 3.17 – Розрахункові значення енергії адсорбції ($E_{адс}$) димерів кластерів срібла (Ag^{2+}) на стехіометричній поверхні рутила (110), а також зарядів (q) на кластерах срібла

Структура зв’язку	$E_{адс}$, еВ*	$E_{адс}$, еВ [492]	<r> Ag-Ag, (Å)*	<r> Ag-Ag, (Å) [502]	Заряд Ag_2*	Заряд Ag_2*
2а	0,58	1,86	2,61	2,65	-0,07	0,01
2б	0,54	1,25	2,61	2,65	+0,31	-0,01
2в	1,0	-0,58	2.62	2,58	+0,51	0,29

* Розраховано автором на підтаві даних [502]

Встановлено, що можливим є 2 основних типи зв'язування частинок срібла з поверхнею TiO_2: взаємодія МО кластера срібла з орбиталями 2-координованих атомів кисню; перекривання ВЗМО кластера з d-орбіталей 5-координованого атома титану. Загальний аналіз комплексу розрахункових даних та літературних данних дозволяє зробити висновок, що при адсорбції частинок срібла в забороненій зоні діоксиду титану виникають заповнені енергетичні рівні, локалізовані переважно на кластерах срібла.

Отже, утворювані при поглинанні УФ-світла дірки і електрони в результаті дифузії на поверхню можуть займати дані рівні. Таким чином, висока фотокаталітична активність одержаних систем Ag/TiO_2 найбільш

вірогідно обумовлено кращим поділом фотогенерованих зарядів (електронів і дірок) внаслідок локалізації їх на поверхневих енергетичних рівнях, утворених осадженими металевими частинками. Відтак додавання металевої складової плазмонного металу (наночастинко срібла), що характеризується резонансним поглинанням випромінювання видимого спектру, дозволяє ефективно маніпулювати властивостями фотокаталізатора та зміщувати максимум його поглинання у видиму область спектру. Як відомо, ЛППР може покращувати фотокаталітичну активність TiO_2 трьома способами [491, 492, 29, 87-94, 98]: 1) створення ефекту поверхневого плазмонного резонансу (ППР), який розширює поглинання світла до області видимого світла та одночасно покращує фотокаталітичну ефективність TiO_2. Крім того, завдяки їхнім чудовим антибактеріальним властивостям з використанням світлової активації або без неї, наночастинки срібла синергетично посилюють антипатогенну активність TiO_2 і широко розширюють її застосування в біомедичній галузі; 2) збільшення розсіювання видимого світла; 2) створення електронно-діркових пар шляхом перенесення електронів з металевих наночастинок до зони провідності напівпровідників. Діє як пастка для електронів і захоплює електрони, що переходять із зони провідності напівпровідника TiO_2, і передає ці електрони кисню, який, у свою чергу, перетворює їх на супероксидні радикали. Фотогенеровані дірки у валентній зоні, що залишилася на TiO_2, реагують з молекулами води та сприяють утворенню гідроксильних радикалів. Ці вільні радикали ефективно використовуються для фотокаталітичного окислення забруднюючих речовин і інгібування бактерій.

Проведений вище комплекс досліджень свідить про ефективність використання плазмового роздяду для одержання композиційних матеріалів метал-напівпровідникових наноструктур методом плазмохімічного осадження НЧ на поверхні матерілу-носія (спрямоване осадження НЧ на поверхню «in sute».

3.7 Висновки за розділом

1. Встановлено основні закономірності формування монометалічних наносистем металів (Ag) – дисперсій монометалічних наночастинок у водному середовищі надрідинним плазмовим розрядом анодного типу. На підставі комплексу досліджень із застосуванням сучасних фізико-хімічних методів аналізу (скануюча та просвічуюча мікроскопія, спектрофотометрія, динамічне світлорозсіювання, рентгенофазовий, елементний аналіз) встановлено, що в наслідок дії плазмового надрідинного розряду на системи «*водний розчин прекурсору* (Ag^+)+*стабілізатор (СТАБ)/відсутність СТАБ*» результатом є формування наносистем (дисперсій наночастинок срібла). Термодинамічними дослідженнями встановлено, що плазмохімічне формування НЧ обумовлене процесами, що відбуваються: на зануреному катоді та комплексом активних окисних сполук, утворення яких ініціюється над рідинним плазмовим розрядом (біфункціональним електродом) на границі розподілу фаз. При плазмохімічному формуванні наносистем дисперсій наночастинок металів фіксується типова стадійність процесів зародження (нуклеації) та росту наночастинок металів. В рамках кластерно-агрегаційної моделі зародження НЧ, на основі термодинамічних і квантово-хімічних розрахунків теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено наявність в механізмі утворення короткотривалої стадії монодисперсного стану наносистеми з наночастинками металу розміром $d_{ср}$ = 2÷5 нм, індексом полідисперсності (ІПД) 0,2÷0,25, фазою коливань виходу наночастинок та подальшим їх ростом. Продемонстровано, що для стабілізації утворюваних НЧ в умовах плазмохімічного синтезу можуть бути використані іоногенні і неіоногенні стабілізатори та екстракти продуктів перероблення рослинної сировини.

2. Продемонстровано, що для стабілізації утворюваних НЧ в умовах плазмохімічного синтезу можуть бути використані іоногенні стабілізатори (натрій цитрат, натрій альгінат, натрій карбоксиметилцелюлоза (КМЦ)),

неіоногенні (полівініловий спирт (ПВП), полівінілпіролідон (ПВП)), неіоногенні поверхнево-активні речовини: полісорбати Tween-80, Tween-20, трет-октилфеніловий ефір поліетиленгліколю Trixton-100) та продукти перероблення рослинної сировини (відходи): виноград (Vitis), апельсин (Citrus), персик (Prunus persica), слива (Prunus domestica), яблуко (Rosaceae), банан (Musaceae). Встановлено, що реагенти з ряду досліджуваних стабілізаторів та екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини не чинять додатковий внесок у відновлення Ag^+ (для систем *«(Ag^+)+відсутність (СТАБ)»* константа швидкості формування *НЧ* становить k=0,4÷0,43 $хв^{-1}$ (R^2=0,98)*;* для системи *«(Ag^+)+(СТАБ-іоногенного/неіоногенного типу, екстракти перероблення рослинної сировини)»* k= 0,5–0,63 $хв^{-1}$ (R^2=0,98);

3. Для обох досліджуваних груп стабілізаторів за допомогою методу планування експерименту встановлено параметри, що чинять найбільший вплив для одержання стабільних дисперсій наночастинок з керованими фізико-хімічними характеристиками. Встановлено, що перелік та значущість параметрів, які визначають фізико-хімічні характеристики наносистем під час плазмохімічного синтезу залежить від їх складу та типу стабілізатора. Відтак, для монометалічних дисперсій НЧ Ag та Au знижується факторів знижується в ряду: «*тип стабілізатора*»> «*співвідношення [Me^+]:[СТАБ]*»> «*тривалість обробки розрядом плазми*».

4. Розроблений науково-обгрунтований підхід до контрольованого одержання наносистем, що полягає у визначенні технологічних параметрів синтезу та виборі стабілізатора з ряду іоногенних/неіоногенних стабілізаторів та продуктів перероблення рослинної сировини (за показником ЗВФС та/або ЗВФ у екстрактах рослинної сировини), які забезпечують стабілізацію та контрольований ріст наночастинок. Показано, що застосування стабілізаторів певного типу дозволяє одержувати стабільні дисперсії наночастинок срібла з наступними характеристиками: індекс полідисперсновиі 0,2–0,4; λ = 389–415 нм; $d_{ср}$= 10–35 нм.

5. Продемонстровано ефективність використання плазмового роздяду для одержання композиційних матеріалів метал-напівпровідникових наноструктур методом плазмохімічного осадження НЧ на поверхні матерілу-носія. Одержано метал-напівпровідникові наноструктури складу TiO_2/AgНЧ/СТАБ шляхом одночасного формування та імпергування НЧ на поверхню комерційних зразків оксид титану в рідкому середовищі під дією плазмо рідинного розряду. Встановлено, що ведення ~2 мас.% металу здійснює сенсибілізуючу дію забезпечує зменшення ширини забороненої зони до 2,3-2,28 еВ і не залежить від типу стабілізатора НЧ.

Результати досліджень, наведених в розділі 3, викладені в роботах [384, 397, 399, 407, 409, 410,412, 413, 423, 430-432, 446-449, 461, 472, 473,480-481,493, 485-487].

РОЗДІЛ 4
ПЛАЗМОХІМІЧНЕ ОДЕРЖАННЯ НАНОСИСТЕМ ЗОЛОТА ТА ХАРАКТЕРИСТИКА ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

4.1 Термодинамічні розрахунки формування наносистем золота

В попередньому розділі показано, що при анодному типі формування розряду плазми іони металу Me^+ переважно відновлюються на катоді з утворенням нейтральні атомів Me^0 з послідуючим утворенням НЧ.

Досвід вчених [31, 52. 110, 190-193] свідчить, що залежно від типу розряду плазми (анодна чи катодна плазма) синтез AuНЧ може бути обумовлений різними факторами: відновленням Au^{3+} з прекурсору $HAuCl_4$ у водному розчині в результаті дії різних окисних сполук присутніх в різних співвідношеннях (електронами плазми [207, 214, 216, 217], радикалами водню в рідині [223, 233], гідратованими електронами e^-_{aq} [241-243], перекисом водню [251, 254, 256], реакцією відновлення Au^{3+} на катоді.

Слід зазначити, що в досліджуваному типі розряду відповідно до електрохімічних процесів, що відбуваються на електродах, відновлення іонів ауруму обумовлено їх відновленням на катоді відповідно до реакції: $Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au^0$.

Аналогічно розрахункам в підрозділі 3.1 в табл. 4.1 приведено результати виконаних розрахунків окисно-відновних потенціалів (E_0) та рівноважних констант (K_{eq}) реакцій Au^{3+} з потенційним окисником в реакційному середовищі плазмового розряду (e_{aq}^-), що формується в водному об’ємі на ранній стадії дії розряду КНП. З розрахунків видно, що реакції між іонами золота та e_{aq} відбуваються за високих констант рівноваги, при значеннях, що знаходяться в діапазоні $2{,}1\times10^{31}$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$до $55{,}6\times10^{50}$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$. Тому нейтральні атоми золота можуть легко утворюватись при високій концентрації, що призводить до перенасичення розчину та зростання наночастинок золота.

Таблиця 4.1 – Реакції та значення окисно-відновноного потенціалу можливих реакцій в умовах дії розряду плазми

№	Реакція	Окисно-відновний потенціал, E_0, (В)
1	$AuCl_4^- + 3e_{aq}^- \rightarrow Au^0 + Cl^-$	1,0
2	$AuCl_4^- + 3H_2O_2 \rightarrow 2Au^0 + 3O_2 + 6H^+ + 8Cl^-$	0,31
3	$2H^+ + 2e_{aq} \rightarrow H_2$	0
4	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e_{aq} \rightarrow 2H_2O$	1,76
5	$H_2O + e_{aq} \rightarrow H + OH^-$	–2,93
6	$AuCl_4^- + 3H \rightarrow Au^0 + 3HCl + Cl^-$	–
7	$Au(OH)_4^- + 3H \rightarrow Au^0 + 3H_2O + OH^-$	–
8	$AuCl_4^- + 3/2\, H_2O_2 + Au_m \rightarrow Au_{m+1} + 3/2\, O_2 + 3HCl + Cl$	–

Таблиця 4.2 – Результати розрахунку окисно-відновноного потенціалу (E_0) та константи рівноваги (K_{eq}) реакцій під дією КНП

№	Реакція	Константа рівноваги K_{eq}, $M^{-1}\cdot c^{-1}$	Окисно-відновний потенціал, E_0, (В)
1	$AuCl_4^- + 3e_{aq}^- \rightarrow Au^0 + Cl^-$	$5{,}6\times10^{50}$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$	1,0
2	$AuCl_4^- + 2e_{aq}^- \rightarrow AuCl_2^- + 2Cl^-$	$2{,}1\times10^{31}$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$	0,93
3	$AuCl_2^- + e_{aq}^- \rightarrow Au + 2Cl^-$	$1{,}1\times10^{39}$ $M^{-1}\cdot c^{-1}$	1,15

На відміну від синтезу наносрібла, відповідно до широкого ряду досліджень [207, 241-243, 251, 254, 256] при формуванні НЧ золота в результаті впливу розряду плазми на $[AuCl_x(OH)_{4-x}]^-$ відновлюючу дію може здійснювати і пероксид водню за рівнянням (4.1–4.2):

$$3H_2O_2 + 3OH^- + Au^{3+} \rightarrow Au^0 + 3HO_2 + 3H_2O. \quad (4.1)$$

$$AuCl_4^- + 3/2H_2O_2 \rightarrow Au^0 + 3/2O_2 + 3H^+ + 4Cl^- \quad (4.2)$$

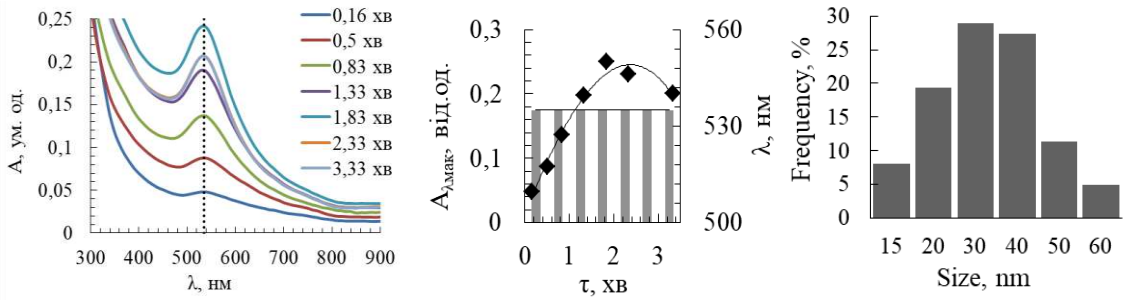
Більшість вчених наразі формування НЧ золота описують класичною двоступеневою моделлю формування НЧ Туркевича, що включає стадію росту наночастинок після швидкої нуклеації [390], або двоетапною моделлю нуклеації й автокаталітичного росту Фінке-Ватцкі. Наразі вже встановлено додаткові стадії на етапах нуклеації та зростання НЧ золота. Відтак, наприклад, в ряді робіт демонструють теоретичні та експериментальні дослідження щодо утворення кластерів золота та їх оболонок навколо сформованих НЧ золота на ранніх та більш пізніх стадіях синтезу. В роботі авторів [189] при хімічному синтезі чітко експериментально встановлено присутність стадії аморфного кластероутворення (на ~3 сек), та процес нуклеації (зародження НЧ) спостерігався на 15,4 сек синтезу. Також три фази утворення НЧ Au інтерпретують як чотириступеневе зародження та зростання, де перша фаза була додатково розділена на ще два етапи. Перші два етапи включали швидке зародження з подальшим злиттям ядер для утворення більших частинок. Третій етап полягав у повільному дифузійному зростанні утворених ядер із відновленням прекурсору Au^{3+} та злиттям. Четвертий етап описано як швидке зростання до остаточного розміру, що супроводжується повним споживанням прекурсору Au^{3+}.

Зважаючи на наявну значну кількість різних результатів відомих авторів [207, 241-243, 251, 254, 256], досліження етапів синтезу НЧ золота є складним і наразі до кінця невивченим, оскільки напряму залежить від властивостей сполук відновників для кожної окремо взятої системи. В досліджуваних нами системах в якості відновників виступає комплекс сполук, утворення яких ініційоване розрядом плазми [212]. При цьому, на відміну від формуання наносистем срібла, пероксид водню, що накопичюється при збільшенні тривалості обробки розчину вносить свій значний додатковий вклад та ускладнює виявлення та розмежуваня стадій.

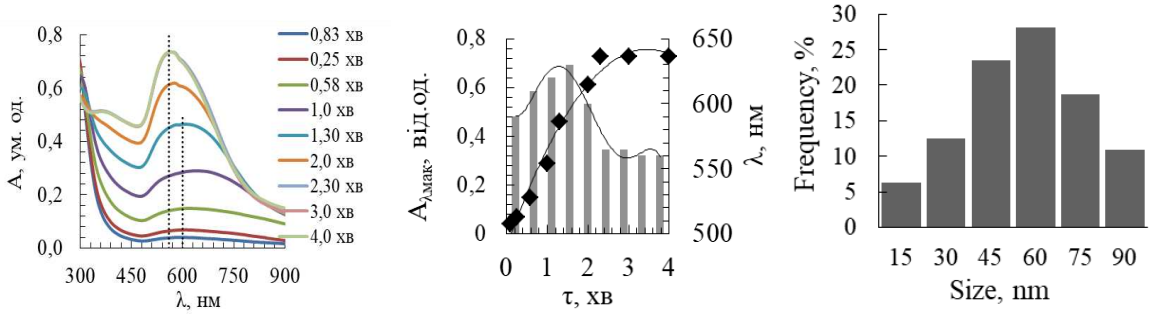
4.2 Одержання нанодисперсій золота без застосування стабілізаторів та характеристика їх фізико-хімічних властивостей

Здійснено дослідження щодо одержання не стабілізованих НЧ золота під дією розряду плазми при різних вихідних концентраціях прекурсору Au^{3+} та варіюванні тривалості дії розряду плазми на розчин [494-497]. За взаємозв'язком між оптичними характеристиками наночастинок НЧ Au (смуги ЛППР), поверхневими характеристиками та розподілом НЧ за розмірами (індекс полідисперсності) зроблено ряд висновків щодо закономірностей формування, росту НЧ та їх характеристик при плазмохімічному синтезі.

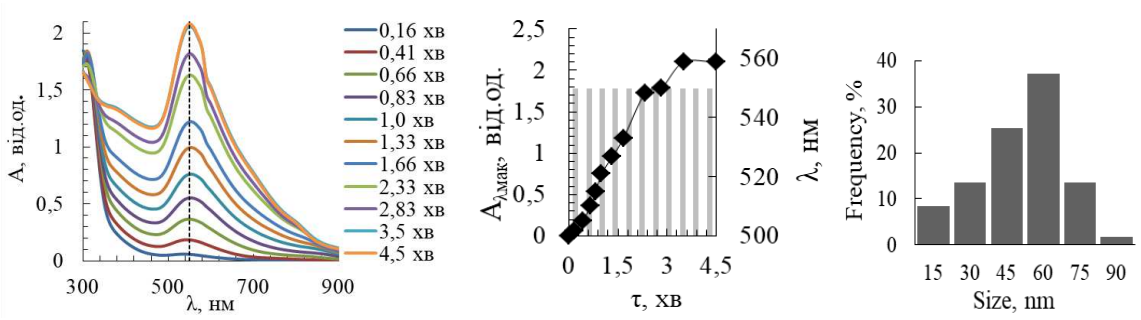
На рис. 4.1 наведено спектри плазмохімічно одержаних колоїдних розчинів НЧ Au при різних початкових концентраціях та інтервалах дії розряду плазми на вихідний розчин. Як відомо, плазмонний резонанс НЧ Au з діаметром ~ 20-80 нм локалізований в УФ-частині видимого спектру (близько ~λ=520-600 нм для водних колоїдів), що пояснює червоний/рожевий/фіолетовий колір таких золів. Відтак під час дії розряду плазми спостерігали зміну кольору розчину прекурсору золота під впливом КНП: світло жовтий → безбарвний → рожевий → червоний (перехід кольорів) →червоно-фіолетовий, що наочно свідчать про умовно ступеневі хімічні перетворення в процесі синтезу наночастинок Au. Встановлено, що в досліджуваному діапазоні початкових концентрацій розчинів прекурсору та часових інтервалах впливу плазми на водні розчини результатом обробки є формування наносистем, у яких метал знаходиться в нанорозмірному металевому стані (наночастинки Au у водному середовищі). Видно, що одержані наносистеми золота проявляють виражений максимум ЛППР в характерному нанозолоту діапазоні $\lambda_{мак}$=530–580 нм, що хаактерні НЧ золота з розміром НЧ 30-50 нм. В значній кількості робіт наразі вже встановлено закономірність діаметру НЧ золота від довжини хвилі піку ЛППР.



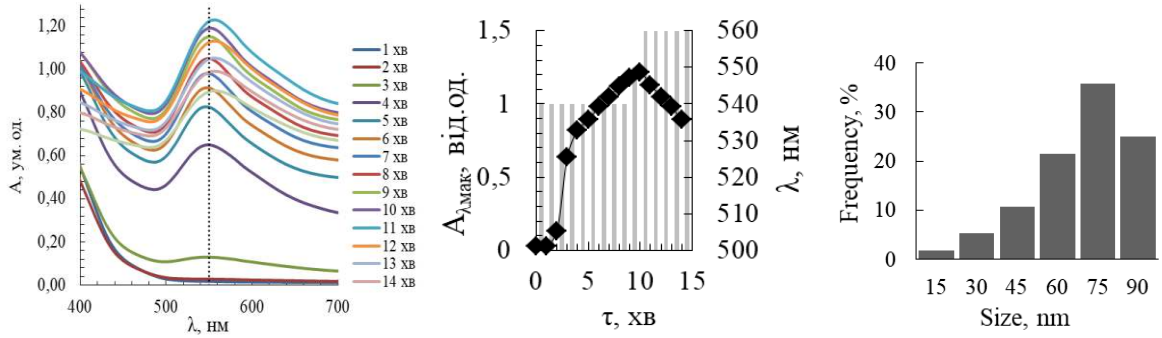
а)



б)



в)



г)

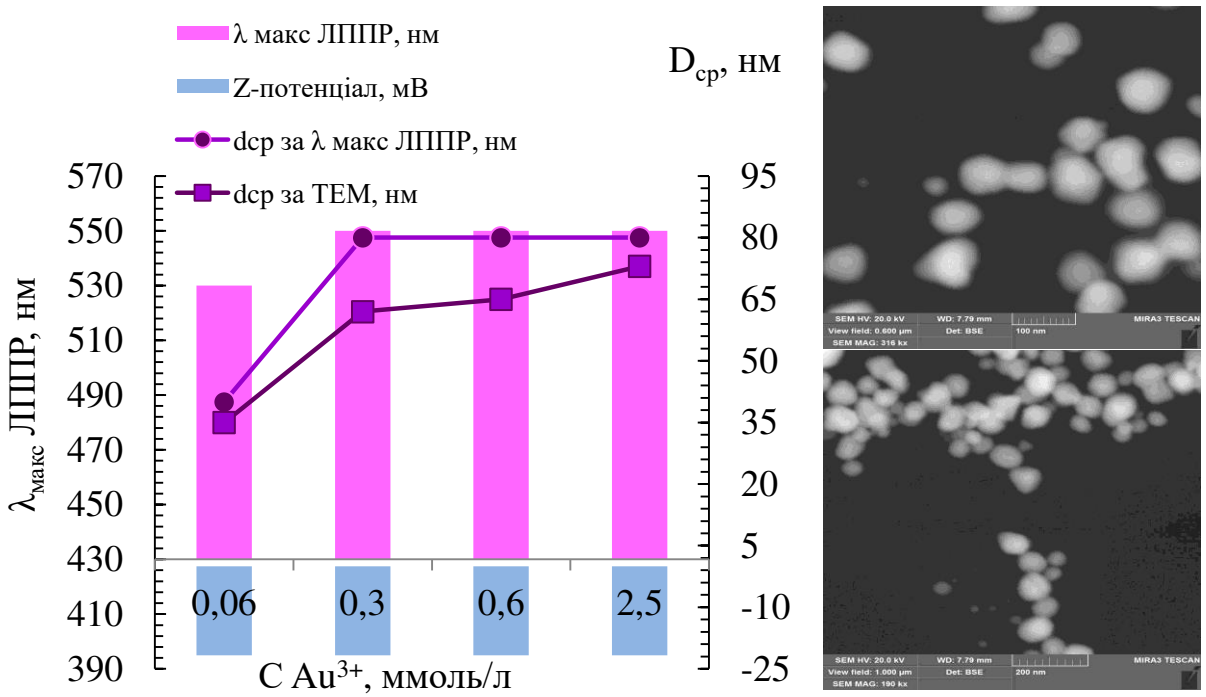
а – 0,06 ммоль/л; б – 0,3 ммоль/л; в– 0,6 ммоль/л; г – 1,0 ммоль/л.

Рисунок 4.1 – Спектри одержаних Au при різних вихідних концентраціях Au^{3+} залежно від тривалості синтезу та відповідне розподілення за розміром НЧ (за СЕМ) в наносистемі після завершення дії КНП

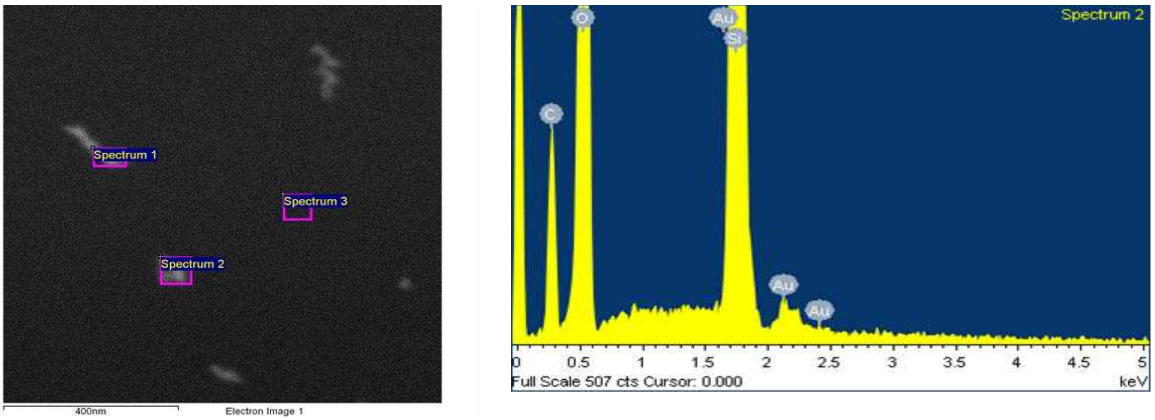
Прийнято вважати, що піки при ППР λ=500-510 нм відповідають діаметру частинок до 3-10 нм; λ=520-560 нм (d =15-40 нм), 570-600 нм (d = 60–80±100 нм) [315, 15].

Аналізуючи кінетику зміни максимума поглинання ЛППР в одержаних системах, середній розмір утворюваних НЧ, змінюється під час синтезу, і в значній мірі залежить від початкової концентрації Au^{3+} та тривалості обробки розрядом. Аналіз одержаних спектральних данних свідчить, що вже через 0,83~1–3 хв. обробки розрядом плазми виражено фіксуються піки ЛППР в діапазоні λ=500–600 нм (А=0,1÷0,15 від.од.), що характерні НЧЗ з середнім розміром ~ 10–80 нм. Видно, що час необхідний для прояву піку закономірно збільшується при підвищенні початкових концентрацій Au^{3+}, що є закономірним. Також встановлено, що збільшення тривалості дії розряду на розчини призводить до інтенсивного підвищення інтенсивності поглинання із різним зазначенням зміщення піку ЛППР/ в довгохвильову область або її відсутністю, що свідчить про ріст кількості (концентрації) утворюваних НЧЗ, зміну їх розміру і полідисперсності до формування «умовно» остаточної стабілізованої системи та переходу до часткової агрегації. Загалом, характер збільшення оптичної густини при $\lambda_{мак}$ та одночасне зниженн λ_{Au}^{3+} подібно системам з наносріблом свідчить, про швидку нуклеацію та ріст НЧ, що забезпечує всі передумови для формування НЧ малого розміру за присутності реагента стабілізатора. Проте для одержаних систем вираженим є загальне розширення піку, зсув ЛППР та формування «плеча» спектра в довгохвильовій області після короткотривалого формування «умовно» стабільної системи. Такі явща характернизують збільшення розподілення за розміром утворюваних НЧ та їх часткову агрегацію, через відсутність реагенту стабілізатора в системі.

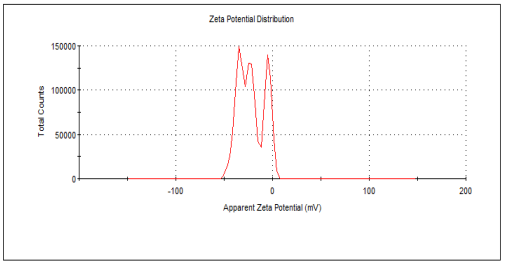
Узагальнені данні впливу різних початкових концентрації прекурсору Au^{3+} на розмірні характеристики НЧ в системах за λмакс ЛППР та мікроскопії СЕМ з відповідними результати визначення стабільності одержаних наносистем представлено на рис. 4.2.



б)



в)



г)

Рисунок 4.2 – Вплив початкових концентрації прекурсору Au^{3+} на розмірні характеристики НЧ в системах за ЛППР та ДСР (а), зображення СЕМ (б), результати елементного (в) та значення дзета-потенціалу (г) плазмохімічно одержаних нестабілізованих дисперсії Au НЧ

Встановлено, що синтез при збільшенні початкових концентрацій прекурсору Au^{3+}=0,06÷2,5 ммоль/л обумовлює поступове збільшення піку ЛППР в діапазоні 530÷550 нм, що характерно НЧ з dcp≤40,0-80 нм. Аналіз зображення – СЕМ типового одержаного зразка узгоджується з отриманими спектральними даними і на зображенні фіксуються фази агрегатів дрібних НЧ та окремо НЧ розміром. Дослідження стабільності одержаних наносистем золота, шляхом визначення дзета-потенціалу плазмохімічно одержаних не стабілізованих зразків Au НЧ в середньому становить –21,7 ÷0,5 мВ (рис. 4.2).

Такі данні свідчать, що плазмохімічно одержані дисперсії золота «умовно» стабілі у часі при не тривалому зберіганні. Вірогідно, що гідроксильні групи під час синтезу адсорбуються на поверхнях Au НЧ, і наночастинки Au диспергуються (розсіюються) електростатичним відштовхуванням. Поступове збільшення концентрації H_2O_2 при одержанні дисперсій золота призводить до збільшення електростатичного шару на поверхнях частинок Au, а отже, пригнічує агрегацію між частинками. Автори [492] зазначають, що коли концентрація H_2O_2 становить понад 0,009 мМ, можливим є отримання не агрегованих частинок у відносно стабільному стані. Автори також зазначають, що спостережуване зниження розміру НЧ спричинено швидкими темпами локального зародження та росту частинок завдяки високій концентрації H_2O_2. В умовах дії розряду плазми на воду протягом 5 хв концентрація пероксиду водню становила понад 0,007 моль/л., що також могло спричинити доволі низьке значення одержаного розміру НЧ. Дослідження агрегативної стійкості одержаних дисперсій шляхом зміни спектрів протягом 48 годин показали відсутність агрегації до 5-12 год зберігання та значне укрупнення після цього терміну. На рис. 4.2 наведено результати дослідження елементного складу одержаного зразка наноситеми золота.

Типовий результат дослідження елементного складу одержаних зразків (рис. 4.2) свідчить, про наявність виключно металічного ауруму) [116, 124, 151, 190-197]. Висока кристалічність Au НЧ була підтверджена вибраною ділянкою

електронно-дифракційного зображення з яскравими круглими кільцями, що відповідають площинам (111), (200), (220), (311) та дифракційними піками з відповідними (111), (200), (220), (311) площини решітки в профілі рентгеноструктурного аналізу.

В табл. 4.3 наведено узагальнені характеристики НЧС одержаних плазмовим методом без використання стабілізатора за технологічно доцільних умов.

Таблиця 4.3 – Узагальнена характеристика одержаних наносистем золота

ЛППР $\lambda_{макс}$, нм	dcp ДСР (ІПД)	dcp СЕМ ПЕМ, нм	ζ-потенціал, мВ	pH	C_{Au3+}, ммоль/л
530-550	35÷73 ± 0,2-0,5	35,0-73,0 ±1,5-3,0	–21,7	2,3-3,1	0,06-2,5

Узагальнення отриманих даних щодо плазмохімічного одержання колоїдних розчнів наночастинок золота свідчить, що для наносистем золота, подібно плазмохімічно одержаними наносисемам срібла, використаня реагентів стабілізаторів є необхідним як для контролю росту НЧ так і для забезпечення їх агрегативної стійкості при зберіганні. Для наносистем срібла в розділі 3 для всіх досліджуваних типів стабілізаторів комплексним аналізом за взаємозв’язком між оптичними властивостями наночастинок срібла (смуги ЛППР), поверхневими характеристиками та розподілом НЧ за розмірами експериментально визначено, що основними факторами, що визначають стабільність та розмірні характеристики утворюваних наночастинок є тип стабілізатора, співвідношення [прекурсор]/[СТАБ] та тривалість дії розряду плазми.

Також важливим є експериментально визначений факт, що для різних типів стабілізаторів співвідношення [прекурсор/СТАБ] для досягнення заданих параметрів наносистем та тривалість синтезу не є однаковим і варіюється. Крім того варіюються і характеристки одержаних наносистем. При подальших дослідженнях основну увагу було приділено типу стабілізаторів, визначенню тривалості обробки розрядом плазми та співвідношень [Au^{3+}]/[СТАБ] для досягнення стабільностіх наносистем золота з визначеними розмірами наночастинок.

4.3 Одержання стабілізованих нанодисперсій золота та характеристика їх фізико-хімічних властивостей

4.3.1 Одержання нанодисперсій золота при застосуванні іоногенних стабілізаторів та їх характеризація

4.3.1.1 Одержання нанодисперсій золота із застосуванням як стабілізатор альгіната натрію та натрію карбоксиметилцелюлози

Результати літературного огляду та маркетингові дослідження ринку нанозолота свідчать, що для стабілізації наносистем золота широко використовують водорозчинні полімери. Стабалізація наносистем полімерами обумовлена перспективами їх подальшого використання у медицині, фармації тощо. А природні полімери вже наразі широко використовуються в різноманітних біомедичних застосуваннях, таких як фармацевтика, «каркаси» для регенерації тканин, агенти доставляння ліків та агенти візуалізації тощо. Природні полімери є різного походження з рослин, тварин і мікроорганізмів.

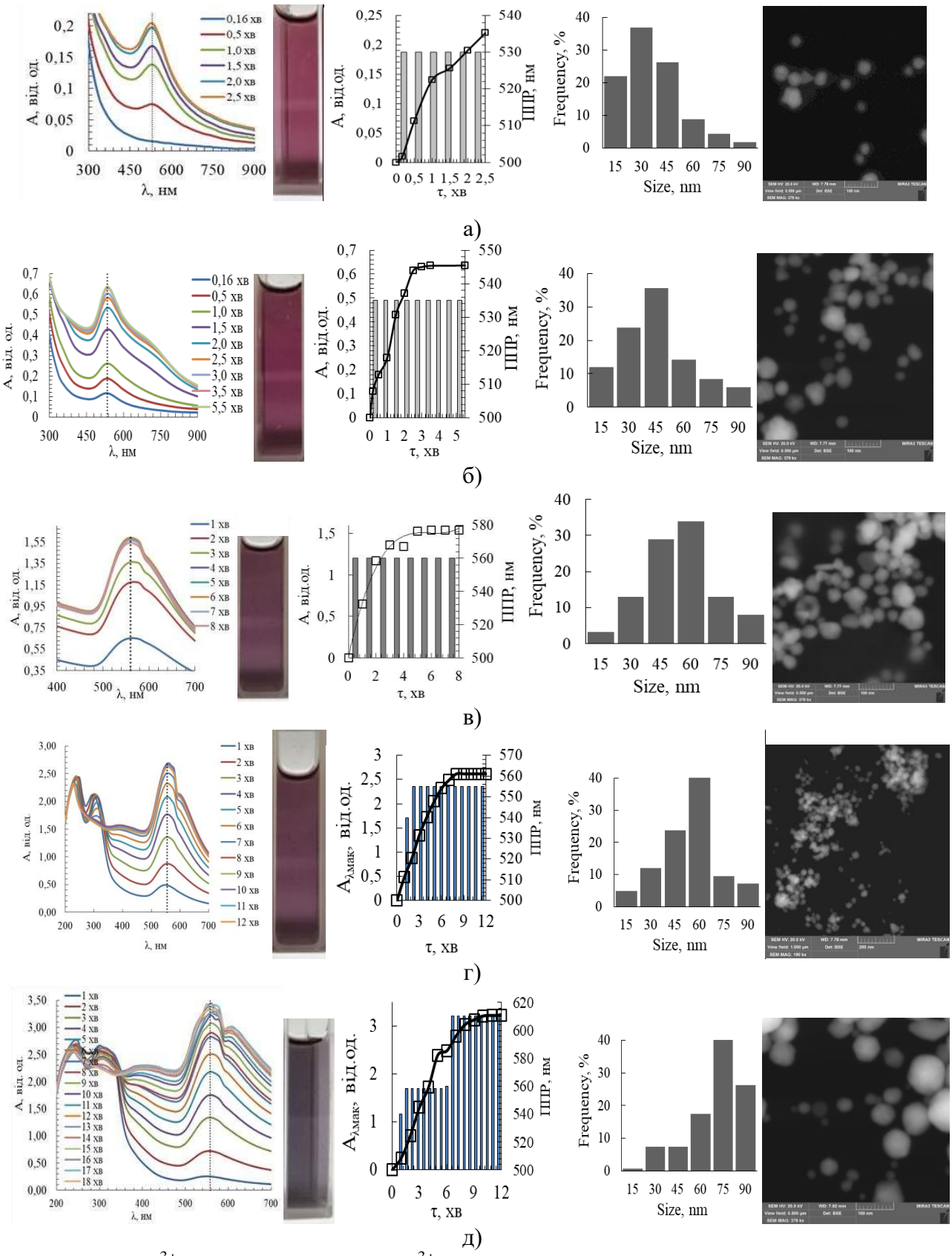
У табл. 4.5 представлені різні типи полімерів та їх джерела походження. Враховуючи вище зазначене доцільно було дослідити закономірності плазмохімічного формування наносистем золота та їх характеристику при використанні двох сполук цього класу, а саме: альгінату натрію та карбоксиметилцеллюлози.

Таблиця 4.4 – Різні природні полімери та джерела їх походження

№	Природній полімер	Походження
1	Целюлоза	Клітинні стінки рослин
2	Колаген	Колаген Сполучна тканина в шкірі людини
3	Латекс	Каучукові дерева і зустрічаються в різноманітних рослинах
4	Крохмаль	Зерна, крупи та картопля
5	Пектин	Клітинні стінки наземних рослин
6	Хітин	Відходи рибної промисловості
7	Карагенан	Червоні їстівні морські водорості
9	Желатин	Гідроліз колагену, який екстрагують із шкіри, сполучних тканин і кісток тварин
10	Альгінат	Бурі морські водорості
11	Ксилоглюкан	Клітинна стінка рослин

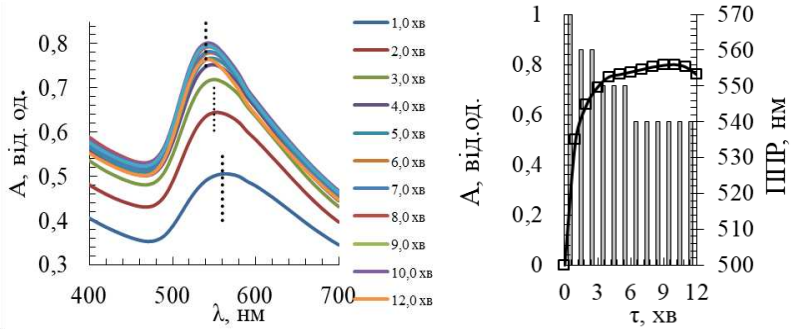
Досліджено чинники/параметри, що впливають на формування, стабілізацію та характеристики (розмір, форма, полідисперсність, стабільність) наночастинок золота при одержанні надрідинним плазмовим розрядом. Для цього здійснено комплекс досліжень синтезу наночастинок золота при різних початкових концентраціях прекурсору, різних співвідношеннях [Au^{3+}]/[СТАБ] і варіюванні тривалості дії розряду плазми (рис 4.3-4.5). Дослідження проведені при різних початкових концентраціях прекурсору (Au^{3+}= 0,06-2,5 ммоль/л), різних співвідношеннях [Au^{3+}]/[СТАБ] і варіюванні тривалості дії розряду плазми. Встановлено спільні закономірності та визначені особливості, що обумовлюють додатковий вплив на розмірні характеристики НЧ в системах при використанні натуральних полімерів.

На рис. 4.3-4.4 наведено результати дослідження плазмохімічного одержання нанозолота з альгінатом натрію та карбоксиметилцелюлозою: спектри поглинання утворюваних колоїдних систем нанозолота, СЕМ-зображення та розподілення за розміром по завершенню процесу синтезу за різних експериментальних умов.

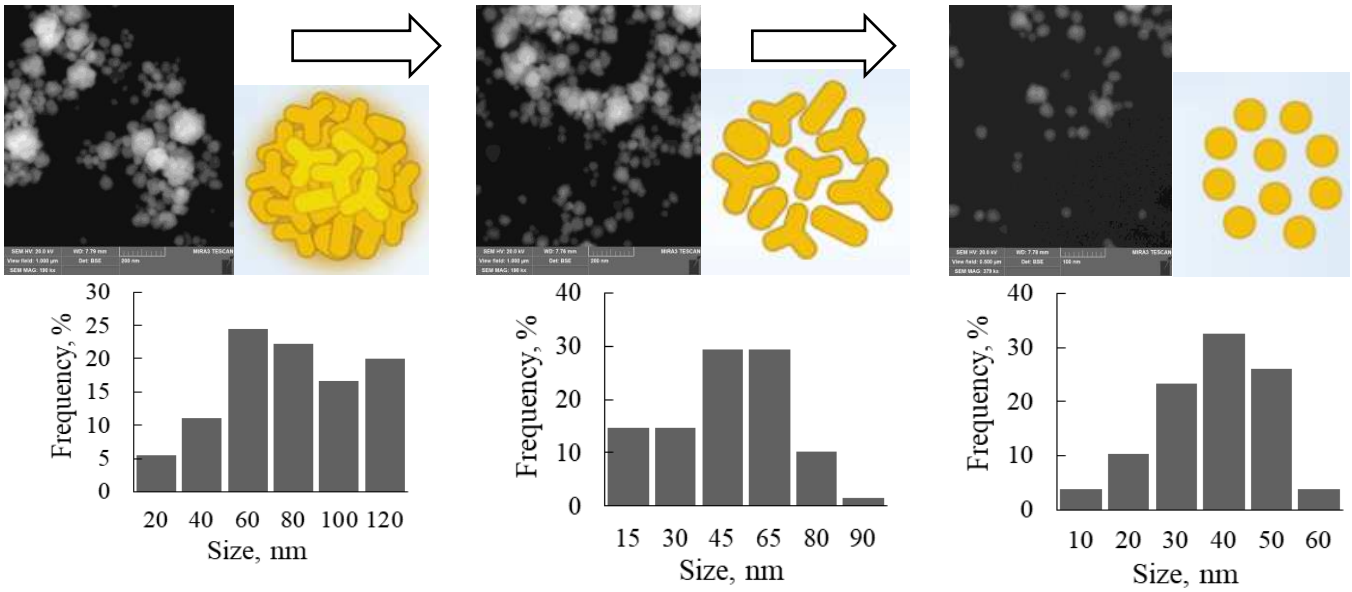


Au^{3+} 0,006 ммоль/л (а), Au^{3+} 0,3 ммоль/л (б), 0,625 ммоль/л (в), 1,25 ммоль/л (г), 2,5 ммоль/л (д);
X (мас.) $[Au^{3+}]/[AlgNa]=[1]:[2]$

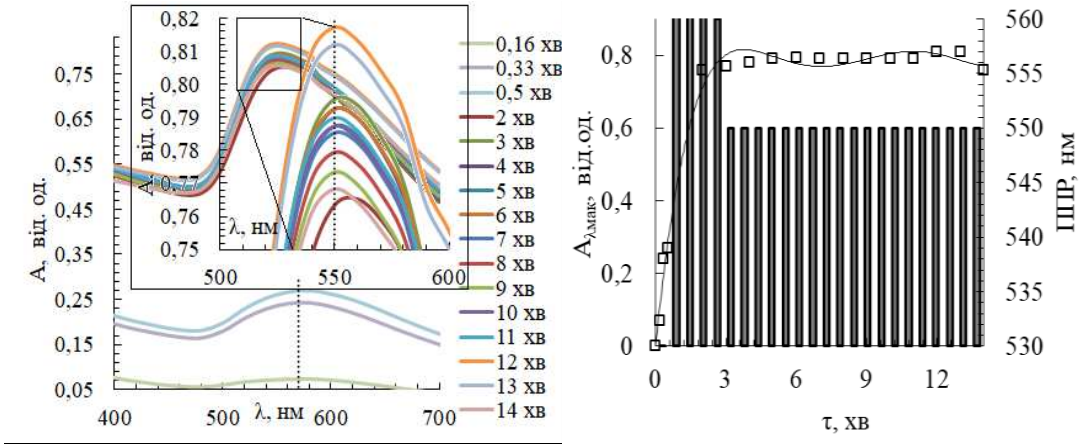
Рисунок 4.3 – Спектри нанозолота, залежно від тривалості дії розряду плазми на вихідний розчин та початкової концентрації прекурсору, СЕМ-зображення та розподілення за розмірои по завершенню просесу синтезу



а)



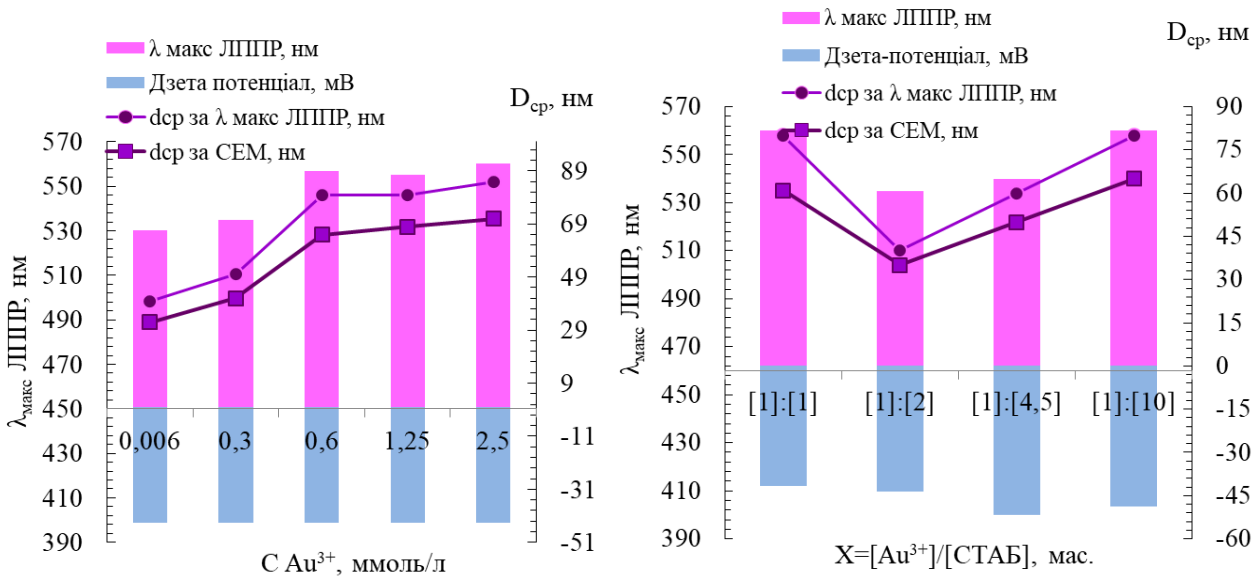
б)



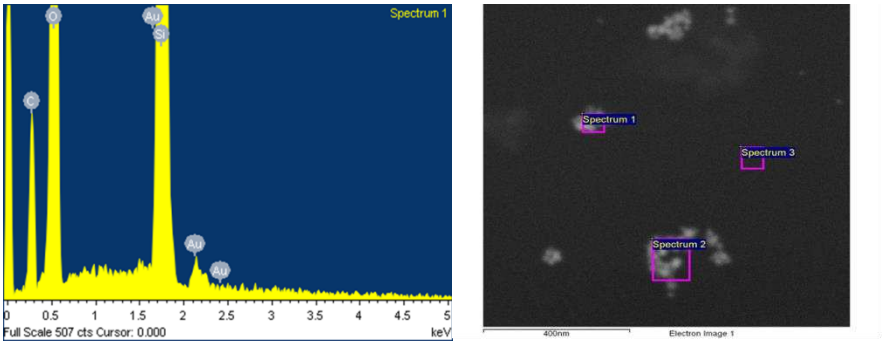
в)

Au^{3+} 0,3 ммоль/л, $[Au^{3+}]/[Alg]=[1]:[4,5]$ (а), $[Au^{3+}]/[Alg]=[1]:[10]$ (в).

Рисунок 4.4 – Спектри одержаних наносистем залежно від тривалості дії розряду плазми на вихідний розчин та співвідношеннях $X=_{[Au^{3+}]/[Alg]}>1$ ($[Au^{3+}]/[Alg]=[1]:[4,5]$ (а), $[Au^{3+}]/[Alg]=[1]:[10]$ (в), умовно віделіні етапи формування стабільної наносистеми за даними СЕМ-мікроскопії (б)

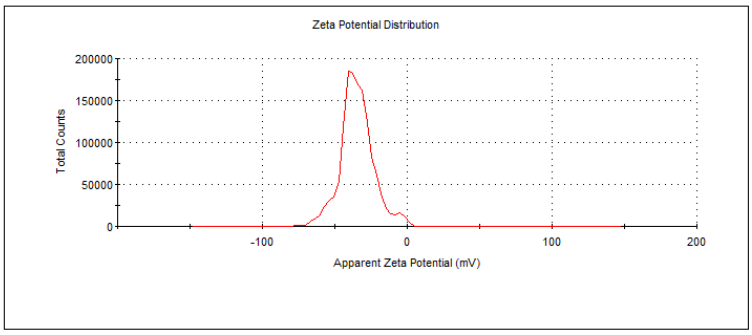


а) б)



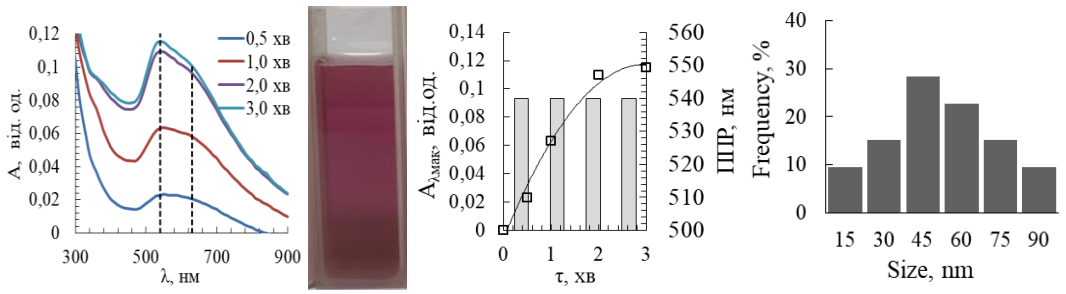
в)

		Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Zeta Potential (mV): -34,7	Peak 1:	-35,5	96,6	10,5
Zeta Deviation (mV): 11,5	Peak 2:	-4,41	3,3	3,22
Conductivity (mS/cm): 0,542	Peak 3:	-75,0	0,1	1,62

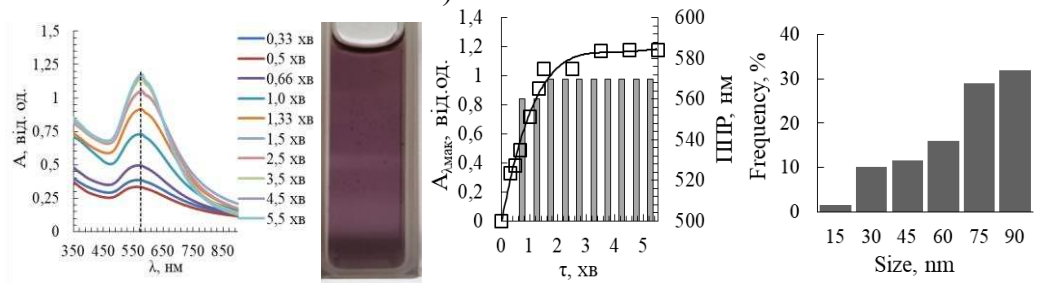


г)

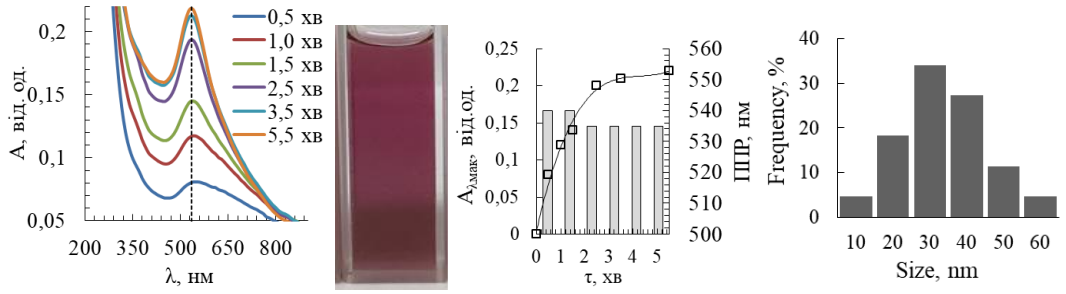
Рисунок 4.5 – Залежність розмірних характеристик НЧ та стабільності наносистем золота від початкової концентрації CAu^{3+} (а) та співвідношення $X_{[Au^{3+}]/[Alg]}$ при $C_{Au^{3+}}$ 0,006 ммоль/л (б), результати елементного аналізу (в), значення дзета-потенціалу (г) плазмохімічно одержаних дисперсії Au НЧ



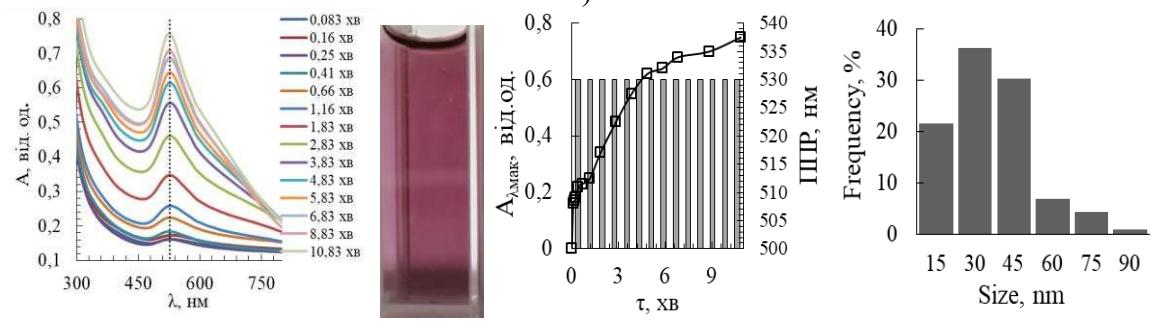
а)



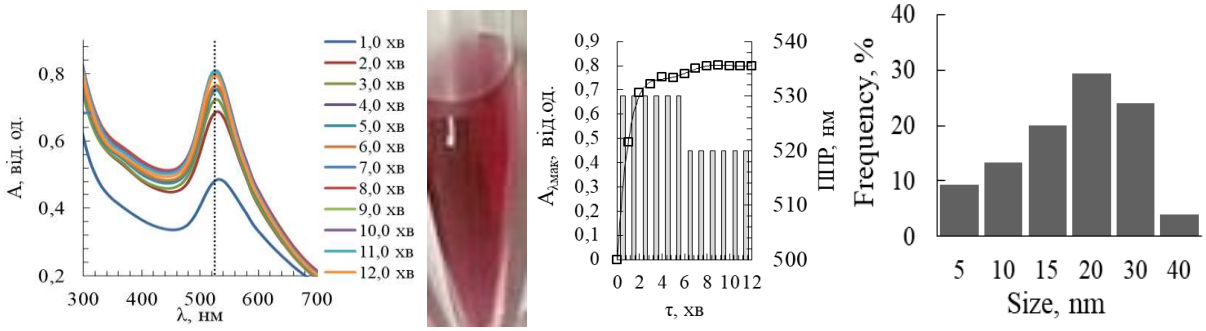
б)



в)



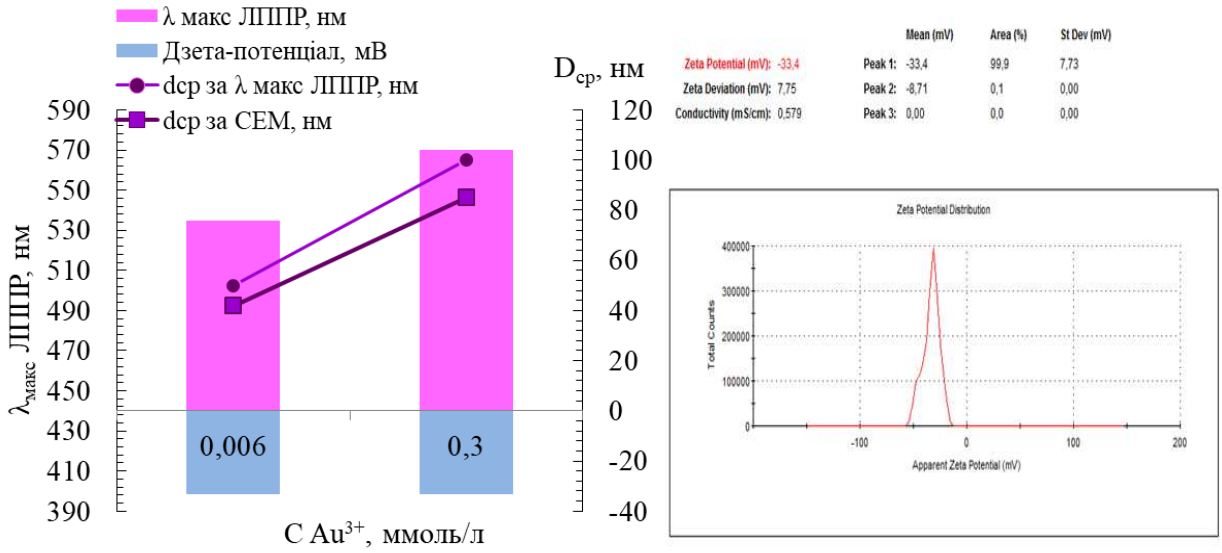
г)



д)

Au^{3+} 0,006 ммоль/л $[Au^{3+}]/[КМЦ]=[1]:[2]$ (а); Au^{3+} 0,3 ммоль/л $[Au^{3+}]/[КМЦ]=[1]:[2]$ (б); Au^{3+} 0,6 ммоль/л $[Au^{3+}]/[КМЦ]=[1]:[4,5]$ (в), Au^{3+} 0,3 ммоль/л $[Au^{3+}]/[КМЦ]=[1]:[6]$ (г), Au^{3+} 0,3 ммоль/л (е) $[Au^{3+}]/[КМЦ]=[1]:[8]$ (д).

Рисунок 4.6 – Спектри нанозолота залежно від тривалості дії розряду плазми на вихідний розчин та початкової концентрації прекурсору при різних $C_{Au^{3+}}$ співвідношеннях $1<X=[Au^{3+}]/[КМЦ]=2$



а) б)

Au^{3+} 0,06 ммоль/л (а), Au^{3+} 0,3 ммоль/л (б); [Au^{3+}]/[КМЦ]=[1]:[2]

Рисунок 4.7 – Залежність розмірних характеристик НЧ та стабільності наносистем золота від початкової концентрації CAu^{3+} (а), значення дзета-потенціалу (б) плазмохімічно одержаних дисперсії Au НЧ

За взаємозв'язком між оптичними властивостями наночастинок срібла (смуги ЛППР), поверхневими характеристиками та розподілом НЧ золота за розмірами експериментально визначено основні закономірності формування НЧ із застосуванням полімерів даного типу та їх характеристики.

Спільним для обох досліджуваних представників класу натуральних полімерів є встановлений факт, що подібно наносистемам срібла, одними із основних параметрів, що визначають стабільність та розмірні характеристики утворюваних наночастинок золота є співвідношення вихідна концентрація прекурсору, X=[Au^{3+}]/[СТАБ] та тривалість дії розряду плазми.

В широкому діапазоні різних вихідних концентрацій (Au^{3+}= 0,06-2,5 ммоль/л) при співвідношенні [Au^{3+}]/[СТАБ]=1:2 спостерігається формування характерних для колоїдних розчинів наночастинок золота піків інтенсивних ППР при λ=530-610 нм з A=0,3-3,5 після τ= 2,5-12 хв (рис. 4.3). При цьому для всіх досліджуваних стабілізаторів (СТАБ=Alg, КМЦ) характерним є зсув піка ЛППР в довгохвильову зону з 530 нм до 560 нм при

збільшенні вихідної концентрації Au^{3+}. Як наслідок спостерігається збільшення середнього розміру утворюваних систем (з d=30-40 нм до d=60-90 нм) та відповідне розподілення за розміром при збільшенні вихідної концентрації прекурсору Au^{3+} та збереженні інших параметрів синтезу.

За кінетикою зміни оптичної густини ЛППР видно, що, подібно наносистемам срібла, характерним для всіх досліджуваних Au^{3+} (СТАБ=альгінат, карбоксиметилцелюлоза) є умовно τ«критична» тривалість синтезу. Після проходження цього часу або вже не відбувається змін оптичної густини, або утворюється часткова агрегація (формування піку зсувом довгохвильову зону).

Закономірно тривалість синтезу залежіть від вихідної концентрації прекурсору і збільшується в межах $\tau_{кр}$ ~ 2,5 до 12,0 хв при збільшенні Au^{3+} в межах 0,06-2,5 ммоль/л. Більш детально було проаналізовано вплив на характеристики НЧ (розмір, форма, стабільність, полідисперсність) співвідношення $[Au^{3+}]/[СТАБ]$ при використанні різних представників природніх полімерів (рис. 4.5; 4.7). Відтак при використанні СТАБ альгінату натрію варіювання співвідношення $X_{[Au^{3+}]/[СТАБ]}$ в межах менше до X=[1] та з надлишком X≥[4,5÷8] при різних початкових концентраціях прекурсору не має позитивного ефекту щодо зменшення середнього розміру НЧ в системі (рис. 4.5 а). Відтак спостерігається або відсутність ефекту (при низьких концентраціях прекурсору), чи зсув в довгохвильову область з відповідним збільшенням розміру наночастинок. Встановлено, що на відміну від НЧ Au, одержаних без стабілізатора, для яких характерним є збільшенням розміру НЧ з часом синтезу, розмір НЧ Au, синтезовані у розчинах альгіната з X>1 спостерігається зменшення розміру НЧ в перші ~5 хв синтезу з характерним поступовим зсувом ЛППР в короткохвильову зону.

На рис. 4.4 інтенсивність поглинання збільшується з часом реакції, що вказує на те, що Au^{3+} поступово трансформувався в Au^{0}. Встановлено, що зсув піку ППР є результатом розпаду агрегатів AuНЧ і підтверджено результатами СЕМ мікроскопії.

Відтак агрегати діаметром близько 100-120 нм були ідентифіковані в першу хвилину синтезу, як показано на рис, і зникли протягом 2-5 хвилин синтезу. Далі розмір НЧ Au поступово зменшувався та стабілізувався в внаслідок розчинення при зниженні pH.Узагальнені данні впливу C_{Au}^{3+} та мольного співвідношення прекурсор/стабілізатор $[Au^{3+}]$/[СТАБ/Альгінат] =[1]:[1]-[1]:[4,5] при сталій C_{Au}^{3+} на розмірні характеристики НЧ в системах за ЛППР, мікроскопічних досліджень та результати визначення стабільності одержаних наносистем представлено на рис. 4.5.

З одержаних данних встановлено, що синтез при різних співвідношеннях $[Au^{3+}]$/[СТАБ/Альгінат]=[1]:[1]-[1]:[4,5] при збільшенні концентрацій прекурсору 0,06-2,5 ммоль/л обумовлює подібну наносистемам срібла закономірності. Відтак при низьких вихідних концентраціях Au^{3+}≤0,06-0,3 ммоль/л спостерігаються піки ЛППР в діапазоні 530÷535 нм, що характерно НЧ з d_{cp}≤40-50 нм в широкому діапазоні варіюванням X=1-5; збільшення віхідної концентрації Au^{3+}> 0,3 ммоль буде призводити до синтезу НЧ розміром 80-90 нм. Результат визначення дзета-потенціалу плазмохімічно одержаних стабілізованих Au НЧ становить – 41,0÷-47,1 мВ (рис. 4.5) свідчить, що плазмохімічно одержані дисперсії золота є стабільними у часі та не схильні до агрегування. Узагальнені данні впливу C_{Au}^{3+} та мольного співвідношення прекурсор/стабілізатор $[Au^{3+}]$/[СТАБ/КМЦ] при сталій C_{Au}^{3+} на розмірні характеристики НЧ в системах за ЛППР, мікроскопічних досліджень та результати визначення стабільності одержаних наносистем представлено на рис. 4.6. Результат визначення дзета-потенціалу плазмохімічно одержаних стабілізованих Au НЧ становить – 33,2 мВ (рис. 4.7) свідчить, що плазмохімічно одержані дисперсії золота є стабільними у часі та не схильні до агрегування. Видно, що необхідне співвіднощення для досягнення розмірних характеристик подібних тим, що обуло одержано при завтосуванні альгінату, є більшим майже в 2 рази.

Додатково проведений комплекс досліджень, свідчить, що такий ефект є результатом не врахування впливу на розмірні характеристики ступіня заміщення для природнього полімеру КМЦ (СЗ – середнє число карбоксиметильних груп на мономерну одиницю), та врахування широкого діапазону значення Мм альгінату.

Додатково було проведено дослідження щодо впливу цих показників на розмірні характеристики утворюваних наносистем при збереженні інших параметрів синтезу. Результати досліджень наведено в табл. 4.5

Таблиця 4.5 – Вплив різних параметрів у КМЦ та альгінату натрію на розмірні характеристики НЧ

Полімер	СЗ	Мм, кДа	$[Au^{3+}]$/ [СТАБ]	$D_{ср}$, нм
КМЦ	0,7	90,0	[1]:[2]	80,0±3,8
	0,9	250,0		40,3±2,5
	1,2	250,0		31,0±5,3
Альгінат	–	70,0	[1]:[2]	80,0±
	–	219,0		43,0±
	–	507,0		32,0±

З огляду на результати виконаних експериментів, варіація розміру Au НЧ залежно від СЗ при збереженні параметра Х можна пояснити наступним чином. КМЦ здатний притягувати іони Au^{3+} до міжмолекулярних ділянок поблизу негативно зарядженого R-CH_2OCOO-, коли обидва розбавлені у водному середовищі перед обробко розрядом [18]. При дії розряду плазми, у цих ділянках іони Au^{3+} відновлюються за допомогою електронів, що генеруються у водному середовмщі при плазмохімічному синтезі. Відповідно, коалесценція Au^0 призводить до зародження та подальшого зростання Au НЧ, що залежать від кількості прекурсору, доданого до розчину.

Таким чином, можна стверджувати, що коли КМЦ із заданими ступінь заміщення (СЗ –середнє число карбоксиметильних груп на мономерну одиницю) і Мм (молекулярною массою) використовується для синтезу НЧ,

розмір їх частинок може збільшуватися у міру збільшення масового вмісту Au^{3+}, доданого до реакційного середовища. Це пояснює розподіл розмірів частинок (середній розмір і розподілення за розміром), отримані при рівному співвідношенні і різному вмісті прекурсору. Крім того, ми спостерігаємо, що зразки, одержані з однаковим вмістом Au^{3+}, але різним СЗ та M_M КМЦ, демонструють варіації їх розподілу розмірів (табл. 4.5). Згідно з нашими експериментальними доказами, НЧ сприйнятливі до утворення координаційних зв'язків із COO− фрагментами.

Таким чином, розподіл розмірів частинок НЧ буде залежати від кількості $R\text{-}CH_2OCOO^-$, доступної для їх іммобілізації. Кількість $R\text{-}CH_2OCOO^-$, доступного для обмеження розміру НЧ та запобігання їх вторинному росту, змінюється відповідно при збільшенні супеня заміщення. Відповідно, кількість груп $R\text{-}CH_2OCOO^-$ змінюється прямо пропорційно від СЗ КМЦ, що загалом дає менший розмір частинок для КМЦ з більшим СЗ. Можна підсумувати, що варіювання такими показниками як ступінь заміщення для напівсинтетичних полімерів при використанні таких стабілізаторів дозволяє керувати розмірними параметрами в наносистемах золота

Кількісні показники для одержаних наносистем приведені в табл. 4.6. Встановлено, що массова концентрація НЧ в одержаних наносистемах становить 0,012-0,492 мг/мл; концентрація частинок 4,258e+10÷1,253e+11 (часток/мл). Спостерігається закономірність, що при збільшенні вихідної концентрації прекурсору концентрація НЧ (часток/мл) є близькою, хоча повинна була б збільшуватись. Подібна закомірність обумовлена збільшенням розміру НЧ в одержаних розчинах, що зменшує її концентрацію (подібна закономірність спостерігалось і в системах з наночастинками срібла).

Можна зробити висновок, що органічний тип стабілізатора на прикладі КМЦ та альгінату є ефективним стабілізатором під час синтезу наносистем золота методом обробки вихідного розчину прекурсору плазмовим розрядом. Основними параметрами для регулювання розмірних характеристик наночастинок в системі є співвідношення $X=[Au^{3+}]/[СТАБ]$. Варіювання типу

стабілізатора, X=[Au^{3+}]/[СТАБ], молекулярної маси стабілізатора (якщо вона не стала) та ступеня заміщення (СЗ) у випадку целюлози.

Таблиця 4.6 – Концентрація НЧ в одержаних розчинах

Au^{+}, ммоль/л	Розмір НЧ	Концентрація частинок (часток/мл) за розрахунком	Концентрація частинок (часток/мл) методом ІСП-МС	Масова концентрація (мг/мл)
[Au^{3+}]/[Альг]				
0,06	32,0	4,331e+9	+	0,012
0,3	41,0	8,484e+10	+	0,059
0,6	65,0	4,258e+10	+	0,118
1,25	68,0	7,749e+10	+	0,246
2,5	71,0	1.361e+11	+	0,492
[Au^{3+}]/[КМЦ]				
0,06	42,0	1,578e+9	+	0,012
0,3	85,0	9,521e+9	+	0,059

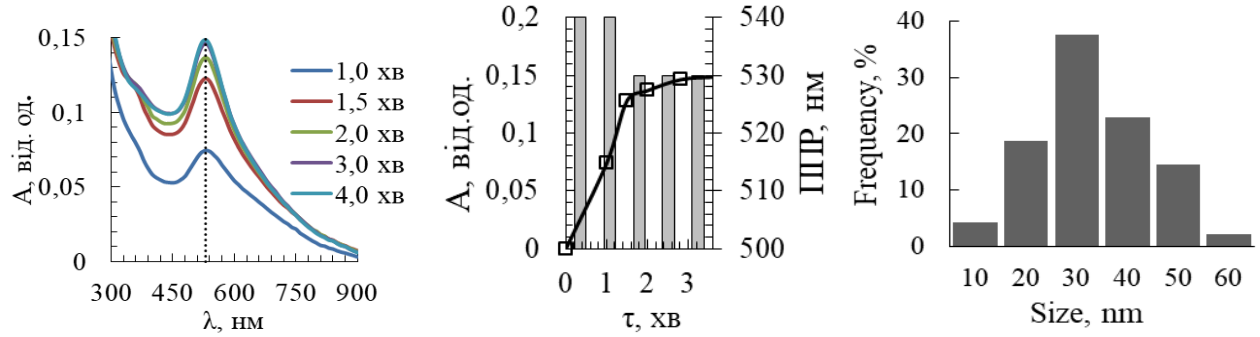
Таблиця 4.7 – Характеристика одержаних наносистем золота

Полімер	ЛППР $\lambda_{макс}$, нм	dcp ДСР (ІПД)	dcp СЕМ ПЕМ, нм	ζ-потенціал, мВ	pH	[Au^{3+}]/[СТАБ]
Альгінат	530-560	40÷85 (0,2-0,5)	32,0-71,0 ±	–45,0 ÷ –59,0	2,6-2,8	[1]:[1] ÷[6]
КМЦ	535-570	44,0÷85,0 (0,3-0,5)	42,0-85,0 ±	–40,0 ÷ –50,8	3,1,0-3,3	[1]:[2]-[1]:[6]

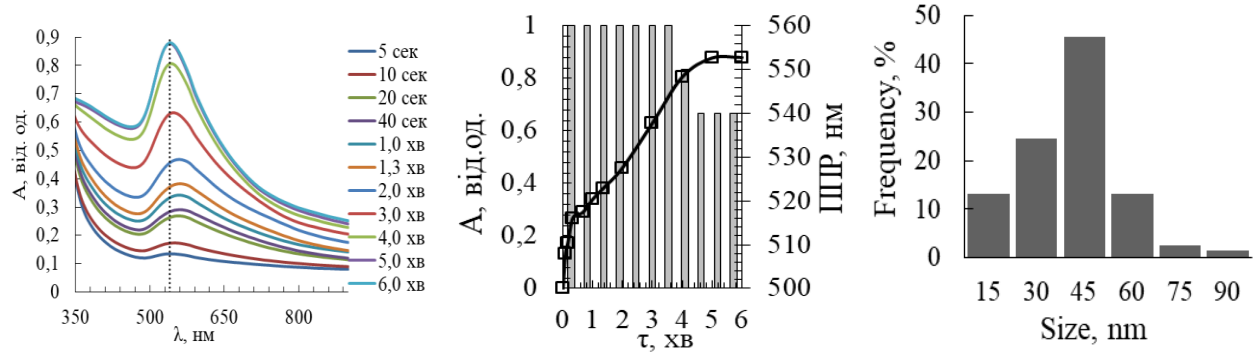
4.3.1.2 Одержання нанодисперсій золота із застосуванням як стабілізатор цитрату натрію

На рис. 4.8-4.9 наведено спектри поглинання утворюваних колоїдних наносистем золота. Дослідження проведені в широкому діапазоні початкових концентраціях прекурсору (Au^{3+}= 0,06-2,5 ммоль/л) при різних співвідношеннях [Au^{3+}]/[СТАБ]=0,5÷20,0 і варіюванні тривалості дії розряду плазми.

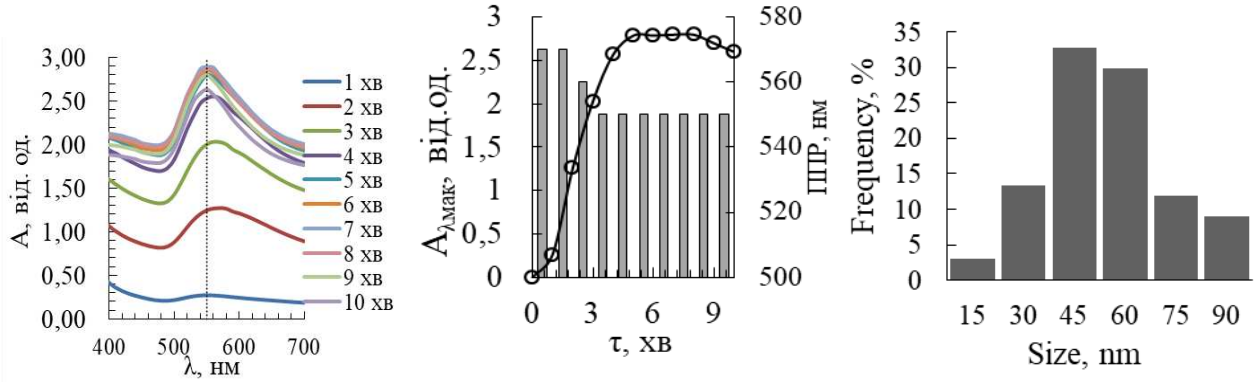
За взаємозв'язком між оптичними властивостями наночастинок срібла (смуги ЛППР), поверхневими характеристиками та розподілом НЧ за розмірами експериментально визначено основні закономірності фомування НЧ Au та їх характеристики. Враховучи попередньо встановлену подібність закономірностей формування наносистем золота порівняно з натуральними полімерами приведемо лише загальні висновки: Подібно даним одержаним при використанні як стабілізатор природних полімерів, при використанні цитрату в діапазоні різних вихідних концентрацій (Au^{3+}= 0,06-2,5 ммоль/л) при еквівалентному співвідношенні [Au^{3+}]/[СТАБ]=1:1 спостерігається формування характерних для колоїдних розчинів наночастинок золота інтенсивних піків ППР при 530-560 нм з А=0,15-3,0 (рис. 4.8). При цьому аналогічно, є зсув піку ЛППП в довгохвильову зону з λ=530 нм до 550 нм, а як наслідок і збільшення середнього розміру утворюваних НЧ та відповідного розподілення за розміром при збільшенні вихідної концентрації прекурсору C_{Au}^{3+} та збереженні інших параметрів синтезу; важливим результатом досліджень є встановлення впливу зміни співвідношення X=[Au^{3+}]/[Цитрат] в діапазоні [0,5]≤X≤[20] при різних початкових концентраціях C_{Au}^{3+} на ефект зменшення розміру НЧ в системі. Відтак при X=10 постерігається зсув піку ППР в короткохвильову зону з відповідним зменшенням середнього розміру НЧ на ~10-12 нм. В літературі відома закономірність збільшення середнього розміру НЧ при не надлишковому вмісті цитрату, до X=10-20.



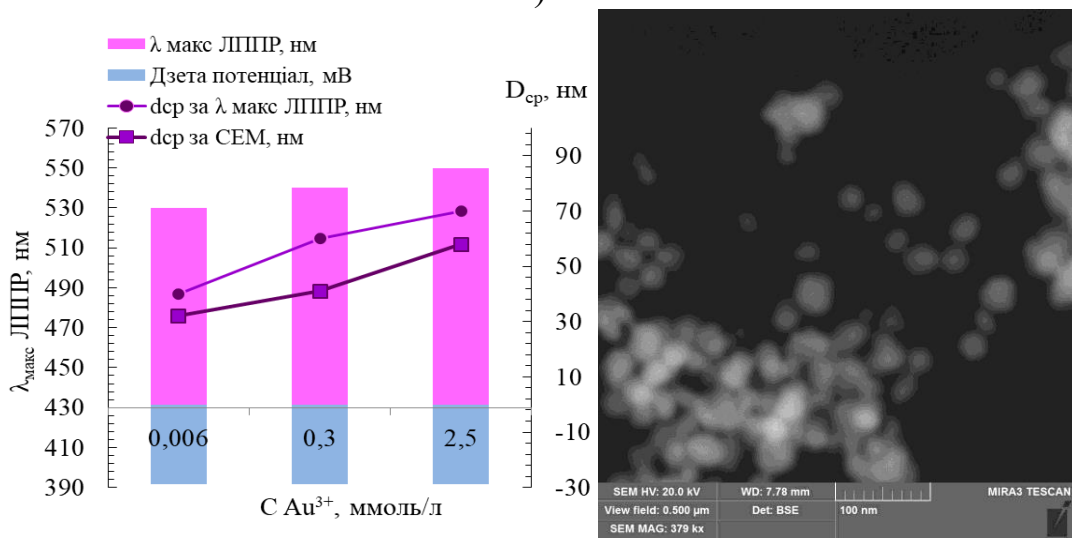
а)



б)



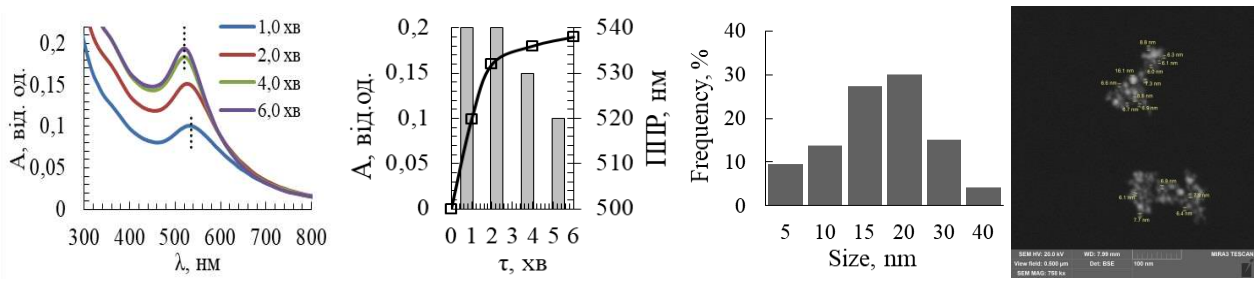
в)



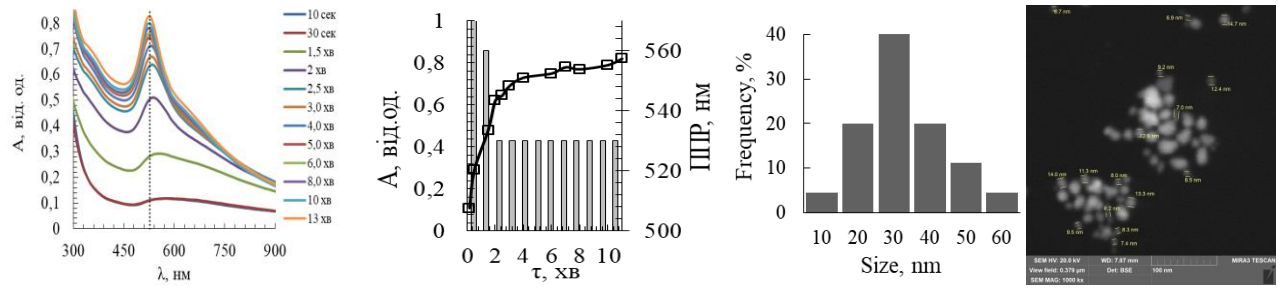
г)

Au^{3+} 0,06 ммоль/л (а), Au^{3+} 0,3 ммоль/л (б), 2,5 ммоль/л (в); [Au^{3+}]/[Цит]=[1]:[1]

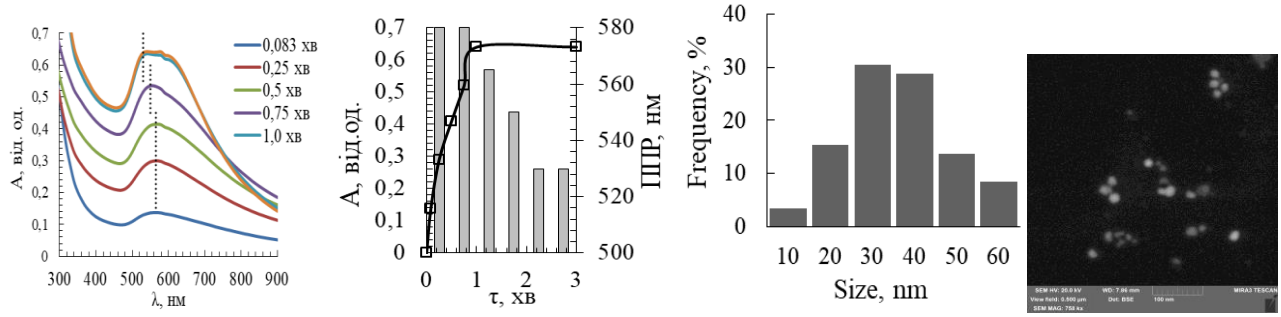
Рисунок 4.8 – Спектри нанозолота залежно від тривалості дії розряду плазми на вихідний розчин та початкової концентрації прекурсору



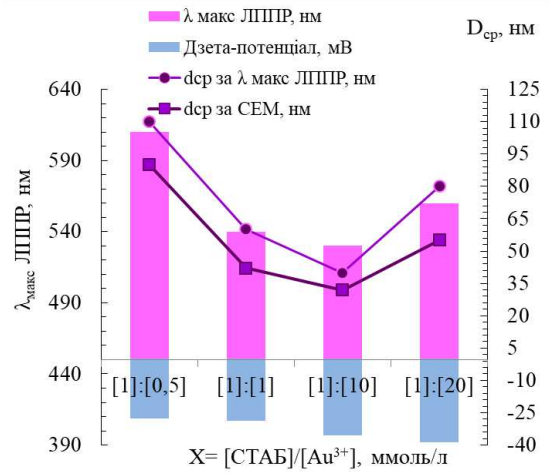
а)



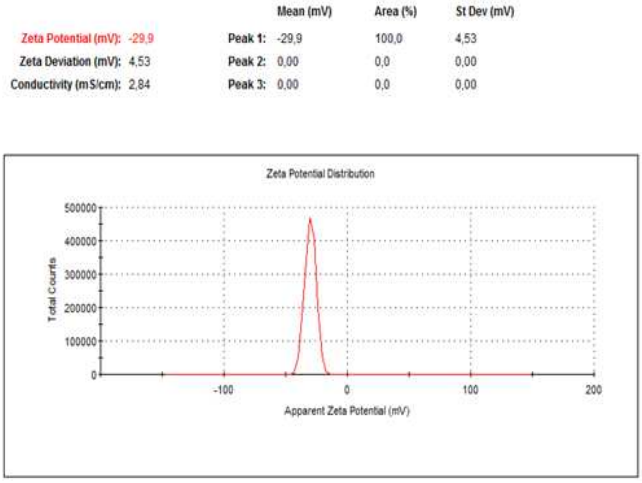
б)



в)



г)



д)

Au^{3+} 0,06 ммоль/л [Au^{3+}]/[Цит]=[1]:[10] (а)
Au^{3+} 0,3 ммоль/л [Au^{3+}]/[Цит]=[1]:[10] (б)
Au^{3+} 0,3 ммоль/л [Au^{3+}]/[Цит]=[1]:[20] (в)
[Au^{3+}]/[Na_3Cit]=[1]:[1] (Au^{3+} 0,3 ммоль/л)

Рисунок 4.9 – Спектри одержаних дисперсій нанозолота залежно від тривалості дії розряду плазми на вихідний розчин та початкової концентрації прекурсору (а-в), узагальнені данні (г) та приклад дзета потенцаілу (д)

Для кінетики формування колоїдних розчинів золота характерним є формування піків ППР для НЧ з меншим розміром саме в більш довгохвильових областях (на початкових стадіях), їх загальна не стабільність (в діапазоні 520-550 нм) та зсув (~10-15 нм) при рості НЧ і збільшенні тривалості синтезу [511] (рис. 4.9 а-б). Таку поведінку деякі автори пов'язують з формуванням НЧ по типу взаємодії «ядро-навколишнє середовище (прекурсор)» по методу Туркевича. Також наявність плеча та його поступове зменшення при збільшенні тривалості дії розряду плазми свідчить про поступове збільшення моно дисперсності дисперсних систем, що формуються. Відтак по закінченню дії розряду спектри вузькі без формування плеча в довгохвильовій зоні. Таким чином, як і очікувалось, підтверджено ефективність введення стабілізуючого агента при співвідношенні X=[Au^+]/[Цит]= [1]:[10]. Встановлено, що массова концентрація НЧ Au в одержаних наносистемах становить 0,592 мг/мл; концентрація частинок 1,784e+11 (часток/мл) при Au^{3+} 0,3 ммоль/л. Узагальнена характеристика одержаних наносистем приведена в табл. 4.8

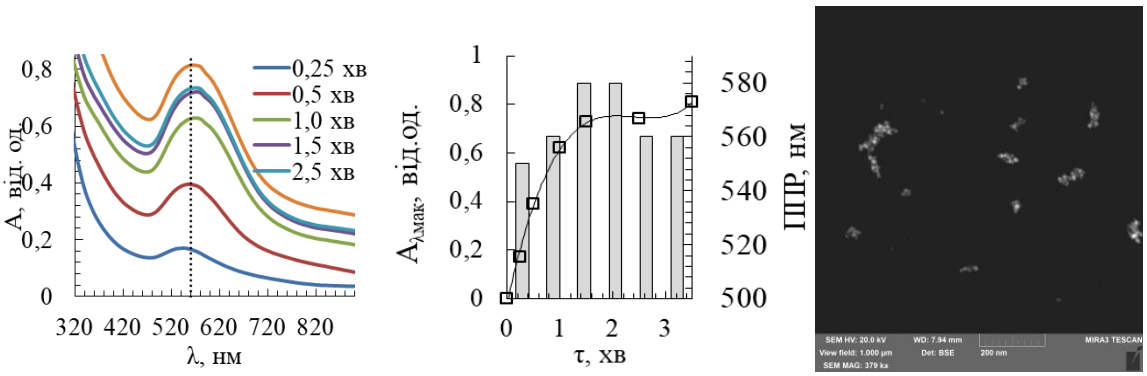
Таблиця 4.8 – Характеристика одержаних наносистем золота

Полімер	ЛППР $\lambda_{макс}$, нм	dcp ДСР (ІПД)	dcp СЕМ ПЕМ, нм	ζ-потенціал, мВ	pH	[Au^{3+}]/[СТАБ]
Альгінат	530-610	80÷100 ± (0,35-0,6)	32,0-90,0 ±2,5	–14,8 ÷ –13,0	12,5-13,0	1-10

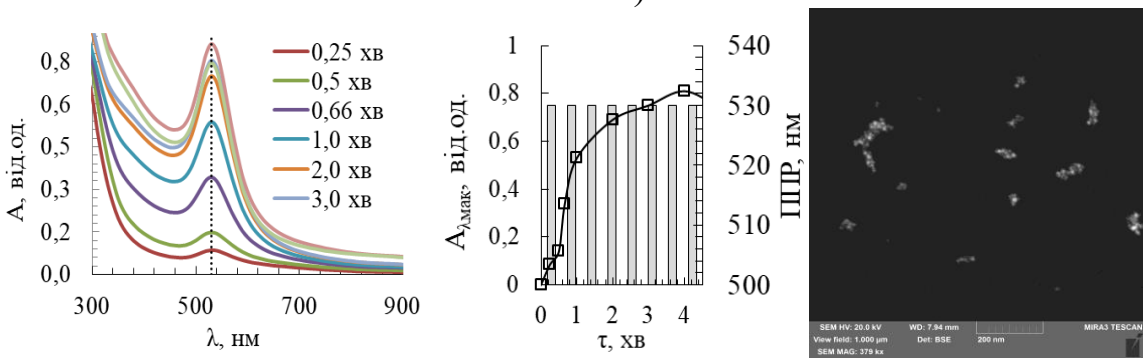
Таким чином можна підсумувати, що, подібно наносистемам срібла, застосування класичного стабілізатора цитрату натрію дозваляє одержувати стабілізовані наносистеми золота та варіювати морфометрічні та фізико-хімічні властивості наночастинок в системах.

4.3.2 Одержання нанодисперсій золота при застосуванні неіоногенних стабілізаторів та їх характеризація

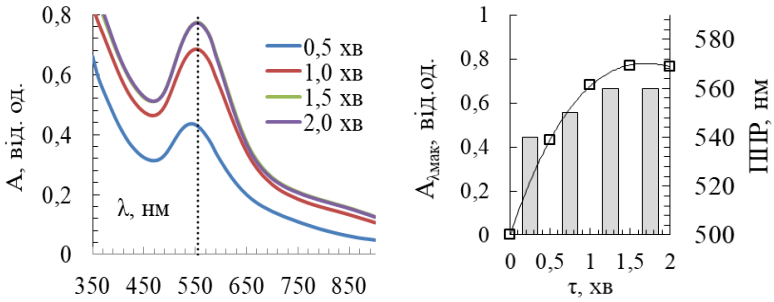
По аналогії протоколу досліджень, було проведено відповідний комплекс досліджень при використанні представника синтетичних полімерів – полівінілового спирту. На рис. 4.10-4.11 наведено спектри поглинання утворюваних колоїдних систем нанозолота. Дослідження проведені в широкому діапазоні початкових концентраціях прекурсору (Au^{3+}= 0,3 ммоль/л) при різних співвідношеннях [Au^{3+}]/[ПВС] і варіюванні тривалості дії розряду плазми. За взаємозв'язком між оптичними властивостями наночастинок срібла (смуги ЛППР), поверхневими характеристиками та розподілом НЧ Au за розмірами експериментально визначено основні закономірності формування НЧ Au та їх характеристики. Враховуючи попередньо встановлену подібність в закономірностях формування наносистем золота при використанні стабілізаторів різних типів, то нижче приведемо лише загальні висновки щодо розмірних характеристик, стабільності НЧ в системах при використанні ПВС. В діапазоні різних вихідних концентрацій (Au^{3+}=0,3 ммоль/л) при співвідношенні [Au^{3+}]/[ПВС]=[1]:[0,06÷0,17] спостерігається формування інтенсивних піків ППР при λ=530-570 нм, що є характерними для колоїдних розчинів наночастинок золота (рис. 4.10). Відтак в досліджуваному діапазоні співвідношень середній розмір НЧ оцінений за різними методами варіюється і становить: за оцінкою по λ макс ЛППР 45-80 нм, за результамим СЕМ $d_{ср}$=35-61 нм. Оцінка агрегативної стабільності за показником дзета потенціалу (-28 мВ) свідчить, що одержані наносистеми стабільні. При цьому закономірним, є зсув піка ЛППР в довгохвильову зону з λ=530 нм до 540 нм, а як наслідок, і збільшення середнього розміру утворюваних систем та відповідне розподілення за розміром при збільшенні вихідної концентрації прекурсору C_{Au}^{3+} та збереженні інших параметрів синтез.



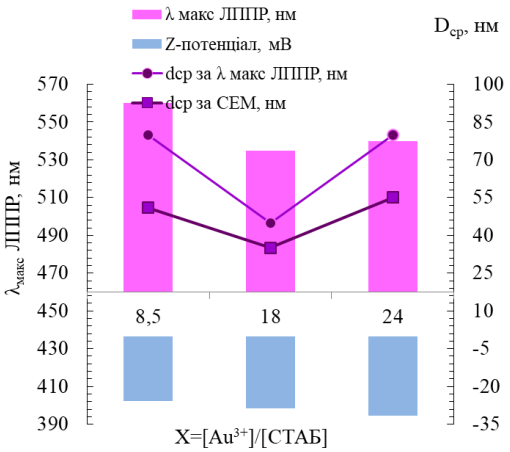
а)



б)



в)



г)

Au^{3+} 0,6 ммоль/л $[Au^{3+}]$/[ПВС]=[1]:[8,5] (а); Au^{3+} 0,6 ммоль/л $[Au^{3+}]$/[ПВС]=[1]:[18] (б); Au^{3+} 0,6 ммоль/л $[Au^{3+}]$/[ПВС]=[1]:[24] (в)

Рисунок 4.10 – Спектри одержаних дисперсій нанозолота залежно від тривалості дії розряду плазми на вихідний розчин та віріюванні співвідношення $[Au^{3+}]$/[ПВС] та узагальнення данних (г)

Таблиця 4.9 – Характеристика одержаних наносистем золота

Полімер	ЛППР $\lambda_{макс}$, нм	dcp ДСР (ІПД)	dcp СЕМ / ПЕМ, нм	ζ-потенціал, мВ	pH
ПВС	535-560	80÷100 ± (0,21-0,5)	35,0-55,0 ±2,5	–25,0 ÷ –31,0	2,5-2,8

Важливим результатом досліджень є встановлення впливу зміни співвідношення X=[Au^{3+}]/[ПВС] в діапазоні [10]≤X≤[20] при різних початкових концентраціях C_{Au}^{3+} на ефект зменшення розміру НЧ в системі. Дослідження кількісних показників одержаних наносистем золота свідчить, що концентрація частинок (частинок/мл) становить на рівні 2,728e+10 ÷ 8,816e+9 залежно від розміру НЧ в системі та співвідношення [Au^{3+}]/[СТАБ].

Узагальнена характеристика одержаних наносистем приведена в табл. 4.9. Загалом продемонстровано, що представники полімерних стабілізаторів є ефективним для стабілізації НЧ утворюваних в реакційному середовищі під час плазмохімічного синтезу.

4.3.3 Одержання нанодисперсій золота із застосуванням як стабілізатор органічних сполук екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини та характеристика їх фізико-хімічних властивостей

Для одержання наносистем золота також був проведений комплекс відповідних досліджень щодо ефективності використання як стабілізатор органічних сполук вторинних метаболітів рослинної сировини. По аналогії досліджень одержання наносистем срібла в якості рослинної сировини було випробувано жмихи представників різних сімейств: *Citrus* (апельсин), *Rosaceae* (яблуко), *Musaceae* (банан).

На рис. 4.11-4.12 наведено узагальнені результати комплексного дослідження. За взаємозв'язком між оптичними властивостями наночастинок срібла (смуги ЛППР), поверхневими характеристиками та розподілом НЧ Au за розмірами експериментально визначено основні закономірності формування НЧ Au та їх характеристики.

Враховуючи попередньо встановлену подібність закономірностей формування наносистем золота приведемо лише загальні висновки:

– на одержаних спектральних для різних типів рослинної сировини виражено фіксуються пік ЛППР при λ=520–560 нм, що характерний НЧ Au з середнім розміром ~ 60-75 нм [487, 315]. Збільшення тривалості дії розряду на розчин призводить до інтенсивного підвищення оптичної густини без зміщення піка ЛППР в довгохвильову область, що свідчить про ріст кількості (концентрації) утворюваних НЧ Au;

– за характером збільшення оптичної густини при $\lambda_{мак}$ та одночасним зниженням λ_{Au3+} можна зробити висновок, про швидку нуклеацію та ріст НЧ. Це, як відомо, передумови для формування НЧ малого розміру. Проте також вираженим є розширення «плеча» спектра в довгохвильовій області, що свідчить про розширення розподілення за розміром утворюваних НЧ та їх часткову агрегацію, через нестачу стабілізатора.

– дослідження дзета потенціалу одержаних наносистем свідчить, що цей показник знаходиться в межах -12,0 ÷-22 мВ, що характерно помірно стабільним і схильним до агрегації наносистемам. За отриманими даними чітко спостерігається кореляція ефективності синтезу НЧ, середнього розміру утворюваних НЧ (індексу полідисперсності) та стабільності НЧ з показником ЗВПФ;

– збільшення показника ЗВПФ у вихідній рослинній сировині зменшує максимум ЛППР, показник середнього розміру НЧ та індекс полідисперсності в одержаних системах: *Citru*s (апельсин)> *Rosaceae* (яблуко)>*Musaceae* (банан).

- збільшення показника ЗВПФ в вихідній рослинній сировині збільшує агрегативну стабільність (за показником дзета потенціалу).

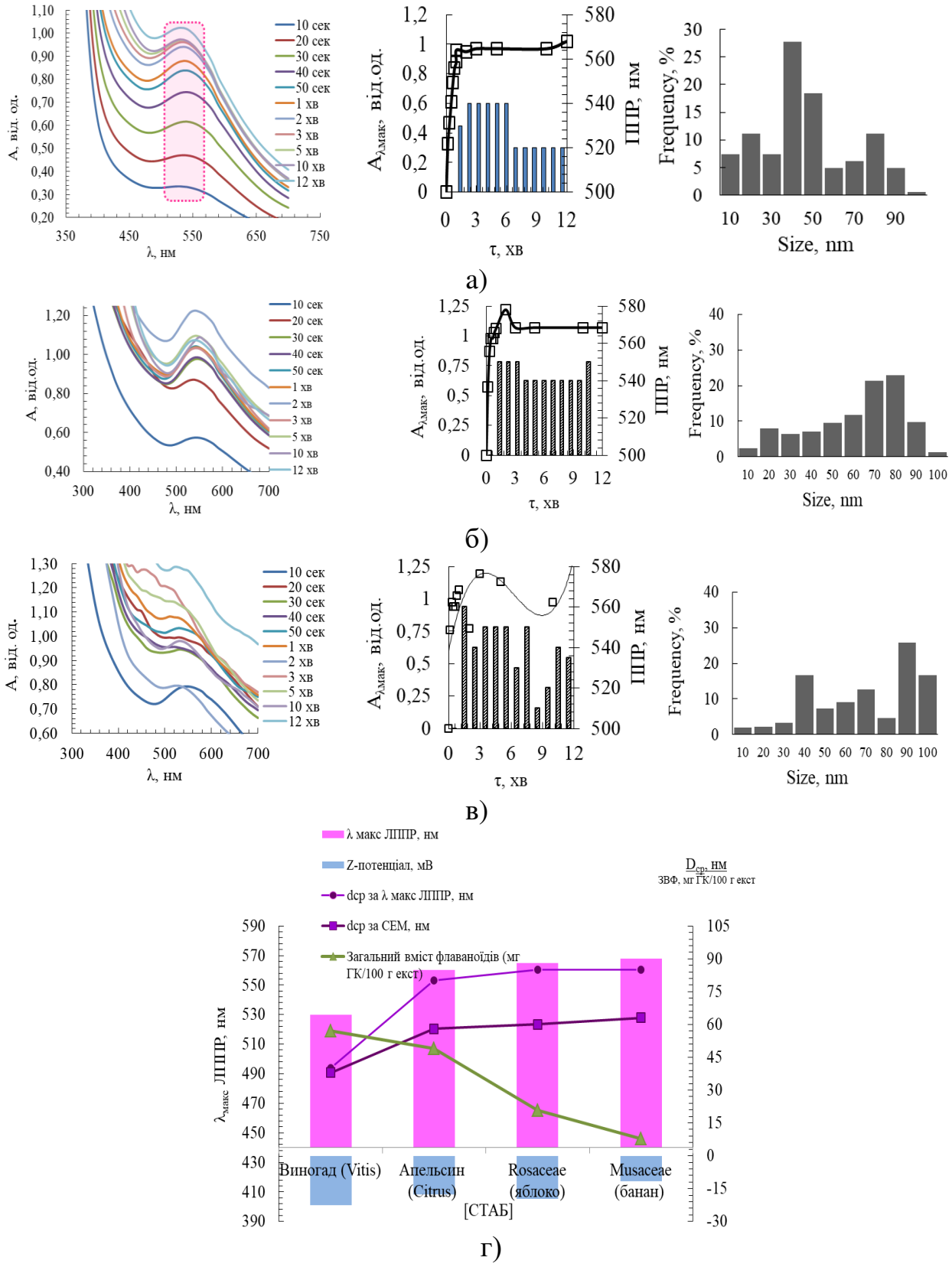


Рисунок 4.11 – Типові спектри наночастинок золота одержаних із використанням вторинних метаболітів рослинної сировини: жмих *Citrus* (апельсин), *Rosaceae* (яблуко), *Musaceae* (банан) при C_{Au3+} (1,0 ммоль/л) (б), [T]:[P]=1:10, узагальнення данних (г)

4.4 Плазмохімічне одержання та характеризація нанокомпозиту (модифікований титан (IV) оксид наночастинками золота)

Подібно дослідженням з наносистемами срібла, на цьому етапі досліджень здійснено відновлення іонів золота з водного розчину прекурсору та досліджених вище типів стабілізаторів шляхом його опромінення розрядом плазми за присутності в реакторі порошку (матеріал носій) оксид титану [502]. Таким чином було одержано композитний матеріал з нанозолотом – титан (IV) оксид (метал-напівпровідникову наноструктуру). Подібно наносрібло, очікуваним було, що НЧ золота, що формуються під дією розряду плазми будуть розташовані на поверхні оксид титану по типу «ядро/ не суцільна оболонка» і обумовлювати фото каталітичну активність одержаного композиту.

В табл. 4.10 наведено результати дослідження та характеризація одержаних композитних матеріалів з НЧ золота при застосуванні різних типів стабілізаторів.

Видно, що для немодифікованого TiO_2 характерними є прямозонні оптичні переходи, причому для системи з фазою рутил, значення ширини забороненої зони становить близько 3,7 еВ, що є близьким результатом до літературних даних [500, 501, 29, 87-94, 98], згідно з якими значення ширини забороненої зони для прямозонних оптичних переходів у випадку мікрокристалічного рутилу становить ~3,1–3,5 еВ. В свою чергу, зменшення ширини забороненої зони у модифікованих метал-напівпровідникових наноструктурах $TiO_2/Au_{НЧстаб}$ становить ~ (2,81 еВ) (табл. 4.10) і на пряму свідчить про підвищення його фотокаталітичної ефективності. Слід зазначити, що при однаковому розрахунковому вмісті НЧС~(2% мас) та різних стабілізаторах показник ШЗЗ зберігається приблизно однаковий, що було очікуваним. Слід очікувати та приблизно однакову ФКА і сполуки стабілізаторів не будуть відігравати негативної дії.

Таблиця 4.10 – Значення ШЗЗ для метал-напівпровідникових наноструктур

Зразок	Ширина забороненої зони, ΔE, мВ	Зображення
TiO_2 (рутил)	3,8	
TiO_2/Au цит	3,82	
TiO_2/Au Альг	2,81	
TiO_2/Au КМЦ	2,81	
TiO_2/Au ПВП	2,82	

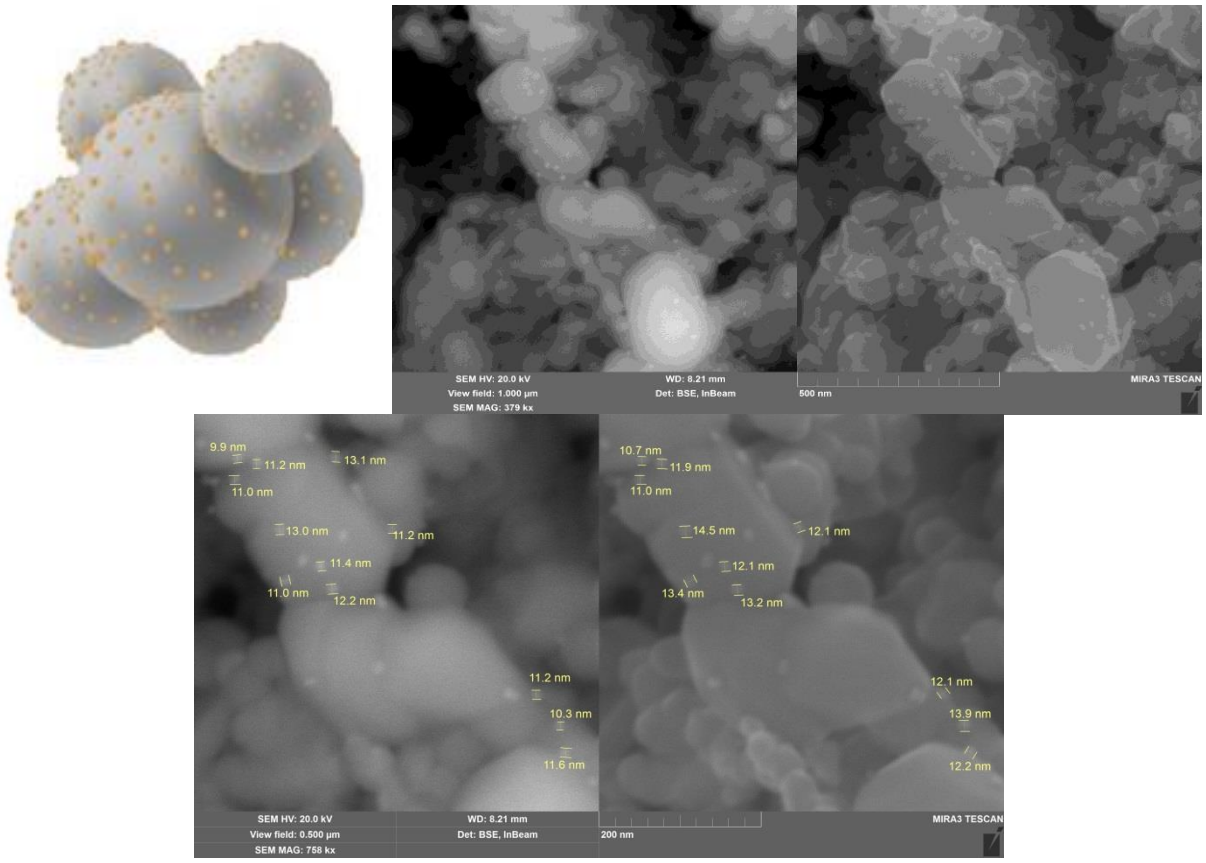


Рисунок 4.12 – Характеризація метал-напівпровідникових наноструктур складу (TiO_2/Au НЧ)

Виконано рентгеноструктурний аналіз плазмохімічно одержаних метал-напівпровідникових наноструктур (рис. 4.12). Відтак в досліджуваних зразках ідентифікуються основні піки, характерні рутильній фазі оксид титану 2θ°: (110) 27,4°; (101) 36°; (111) 41,2°; (210) 44,2°. У порівнянні з чистим TiO_2, нові піки при 44,4˚, 64,6˚ і 77,6˚, що відповідають площинам (200), (220) і (311) полікристалічного Au (JPCDS 76- 1802), з'являються на рентгенограмі, що додатково підтверджує існування Au. Таким чином, аналіз результатів свідчить, що всі модифіковані зразки на відміну від «чистого (не модифікованого)» TiO_2 наряду з основною фазою рутилу містять пік металевого золота Au при 2θ=44°.

Аналіз рентгеноструктур одержаних композитів із різними стабілізаторами плазмохімічного формування НЧ Au свідчить, що вони не впливають на склад одержаного композиту і формування наночастинок Au відбувається на поверхні TiO_2 без порушення його кристалічної структури.

Досліджено елементний склад метал-напівпровідникових наноструктур $TiO_2/Au_{НЧСтаб}$ (рис. 4.12). Загалом, одержані результати свідчить про присутність НЧ Au в досліджуваних зразках в кількості ~2%. мас. (як і було розраховано відповідно до методики), що відповідає повному відновленню іонів ауруму з розчину прекурсору під дією КНП.

Для дослідження структури та розташування утворюваних НЧС в результаті модифікування на поверхні TiO_2 здійснено мікроскопічне дослідження модифікованого оксид титану (рис. 4.12). Результати мікроскопічних досліджень модифікованих зразків свідчать, що НЧ Au розташовані на поверхні модифікованого оксид титану і формують структуру «покриття» чи ядро-оболонка не суцільної структури. При цьому розмір НЧ становить 10-30 нм. Одержані результати є очікуваними, оскільки осадження НЧ Au здійснювалось на вже сформований комерційний порошок TiO_2.

4.5 Висновки за розділом

1. Встновлено основні закономірності плазмохімічного одержання наносистем золота та характеристика їх фізико-хімічних властивостей. На підставі результатів досліджень із застосуванням сучасних фізико-хімічних методів аналізу (скануюча та просвічуюча мікроскопія, спектрофотометрія, динамічне світлорозсіювання, рентгенофазовий, елементний аналіз) встановлено, що результатом дії плазмового надрідинного розряду катодного типу на системи «*водний розчин прекурсору* (Au^{3+}) + *стабілізатор (СТАБ)/відсутність СТА*Б» результатом є формування наносистем, у яких метал знаходиться в нанорозмірному стані (наночастинки Au у водному середовищі). Термодинамічними дослідженнями встановлено, що плазмохімічне формування НЧ обумовлене процесами, що відбуваються: на зануреному катоді та комплексом активних окисних сполук, утворення яких ініціюється над рідинним плазмовим розрядом (біфункціональним електродом) на границі розподілу фаз. При плазмохімічному формуванні наносистем дисперсій наночастинок металів фіксується типова стадійність процесів зародження (нуклеації) та росту наночастинок металів. Продемонстровано, що для стабілізації утворюваних НЧ в умовах плазмохімічного синтезу можуть бути використані іоногенні стабілізатори та продукти перероблення рослинної сировини (відходи): виноград (Vitis), апельсин (Citrus), яблуко (Rosaceae), банан (Musaceae).

2. Встановлено, що подібно одержанню дисперсій НЧ срібла, застосування різних типів стабілізаторів дозволяє контролювати розмірні характеристики наночастинок під час синтезу та забезпечує їх стабільність. За допомогою комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу доведено ефективність використання плазмового надрідинного розряду анодного типу для одержання наносистем золота – помірнодисперсні (ІПД=0,25-0,35)

частинки сферичної форми з $\lambda_{ЛППР}$ = 535–860 нм, середнім розміром НЧ $d_{ср}$= 32÷85 нм, стабільні (ζ-потенціал –32,0÷–41,8 мВ).

3. Встановлено, що критеріальні фактори, які впливають на формування, стабілізацію та характеристики наносистем золота при одержанні надрідинним плазмовим розрядом анодного типу при введенні стабілізаторів різних типів подібні тим, що були отримані для дисперсій наночастинок срібла.

Для групи іоногенних/неіоногенних стабілізаторів критеріальними є наступні фактори, що знижується в ряду: «*тип стабілізатора*» > «*співвідношення* $X_{[Au3+]/[СТАБ]}$» > «*тривалість дії розряду плазми*».

Для групи стабілізаторів з ряду продуктів перероблення рослинної сировини винограду *(Vitis*), апельсину *(Citrus*), яблука *(Rosaceae)*, банану (*Musaceae)* (підтверджено прогностичність показника загального вмісту поліфенольних сполук (ЗВФС/ЗВФ) як джерела сполук-стабілізаторів, що обумовлюють контроль росту НЧ та їх стабілізацію (середній розмір утворюваних НЧ 20,0–80,0 нм, ІПД 0,27–0,5, дзета-потенціал – 20,0 до – 27,0 мВ; ефективність дії досліджуваної сировини зменшується в ряду: виноград *(Vitis)* > апельсин *(Citrus)* > яблуко *(Rosaceae*) > *Musaceae* (банан), що корелює зі зменшенням екстрагованої кількості ЗВФ.

Розроблений науково-обгрунтований підхід до контрольованого одержання наносистем, що полягає у визначенні технологічних параметрів синтезу та виборі стабілізатора з ряду іоногенних/неіоногенних стабілізаторів та продуктів перероблення рослинної сировини (за показником ЗВФС та/або ЗВФ у екстрактах рослинної сировини), які забезпечують стабілізацію та контрольований ріст наночастинок.

4. Продемонстровано ефективність використання плазмового роздяду для одержання композиційних матеріалів метал-напівпровідникових наноструктур методом плазмохімічного осадження НЧ на поверхні матерілу-носія. Одержано метал-напівпровідникові наноструктури складу TiO_2/AuНЧ/СТАБ шляхом одночасного формування та імпергування НЧ на поверхню комерційних зразків оксид титану в рідкому середовищі під дією плазмо рідинного розряду.

Встановлено, що ведення ~2 мас.% металу здійснює сенсибілізуючу дію забезпечує зменшення ширини забороненої зони до 2,8-2,82 еВ і не залежить від типу стабілізатора НЧ.

Результати досліджень, наведених в розділі 4, викладені в роботах [212, 494-497].

РОЗДІЛ 5
ПЛАЗМОХІМІЧНЕ ОДЕРЖАННЯ БІМЕТАЛІЧНИХ НАНОСИСТЕМ СРІБЛА І ЗОЛОТА ТА ХАРАКТЕРИСТИКА ЇХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

Останнім часом багато уваги приділяється синтезу та характеристиці біметалічних наночастинок (Б-НЧ) завдяки їх унікальним каталітичним, електронним, оптичним, структурним, тепловим та ін. властивостям, а також технологічному застосуванню в якості каталізаторів, датчиків у наноелектронних пристроях або як біосенсори тощо.

Наразі виділяють, щонайменше, п’ять різних типів (конфігурацій) утворення біметалічних наночастинок. Приклад біметалічної наночастинки золота та срібла наведено на схемі 5.1 [118, 119, 123, 126, 129, 137,198, 201].

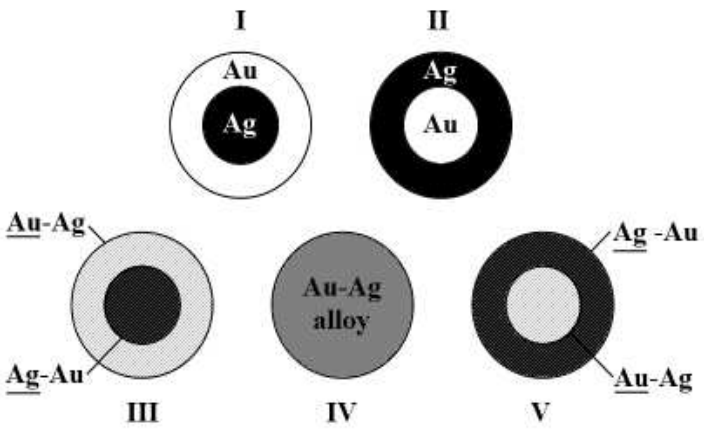


Рисунок 5.1 – Діаграма, що зображує п’ять різних типів біметалічних наночастинок, які можуть утворюватися коли поєднуються складові золота та срібла за різних експериментальних умов синтезу
(Тип I = ядро Ag - оболонка Au, тип II = ядро Au – Ag оболонка,
тип III = ядро, переважно Ag - оболонка, переважно Au,
тип IV = сплав Au - Ag, тип V = ядро, Au – Ag оболонка.)

Літературний огляд свідчить, про принципову можливість та умовну простоту одержання біметалічних наносистем складу Au-Ag різної конфігурації.

Відтак найпростішою з точки зору формування є одержання наночастинок типу сплаву різних за складом/співвідношенням металів Ag та Au в наносистемі. Це пов'язано з їх аналогічною ГЦК майже однаковим розміром решітки (гратки) (Ag = 4,068 Å, Au = 4,078 Å) та подібними хімічними властивостями цих металів. Найпоширеніший спосіб утворення сплавів Б-НЧ Au-Ag передбачає спів відновлення відповідних прекурсорів за методом Туркевича у присутності стабілізуючого агента, у воді або мікроемульсії. Більш складним є синтез біметалічних сполук Ag та Au типу «ядро-оболонка», а саме: $Au_{ядро}Ag_{оболонка}$ та $Ag_{ядро}Au_{оболонка}$, оскільки наразі вже експериментально встановлено, що на структуру таких композицій напряму на ряду з параметрами синтезу (температура, pH, тривалість синтезу співвідношення реагентів, послідовність введення реагенту «оболонки», додаткова присутність стабілізатора тощо) ключову роль відіграє тип стабілізатора ядра та оболонки. Відтак структура біметалічної наносистеми може варіюватися від сплаву до повністю полої/частково поруватої і мати структури оболонки різні за складом.

В літературному огляду приведено вичерпний перелік відомих та використовуваних наразі традиційних та удосконалених способів одержання біметалічних сполук різної конфігурації сплаву Au-Ag та ядро/оболонка. Фундаментальні та прикладні проблеми для цих наносистем є подібні до монометалічних.

На ряду з пошуком ефективних методів синтезу майже не дослідженим наразі залишається контроль і аналіз компонентного складу одержуваних наносистем залежно від способу синтезу та їх кореляція плазмонними ефектами. З практичної точки зору комплексне вивчення їх властивостей у порівнянні з монометалічними наносистемами та рекомендації функціонального застосування майже відсутні в сучасній літературі.

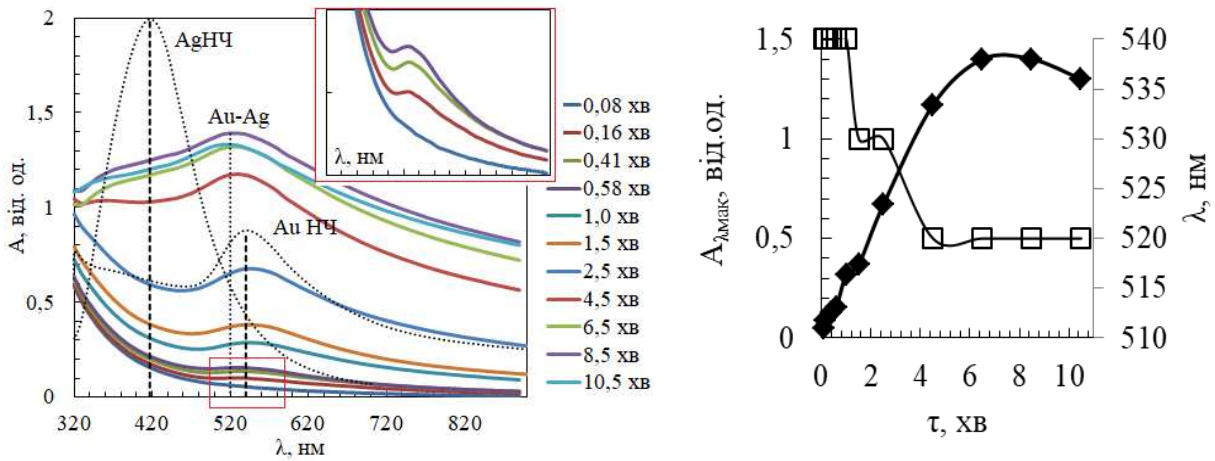
Враховуючи вище зазначене у цьому розділі було проведено дослідження щодо ефективності використання плазмового розряду анодного типу як інструменту для синтезу біметалічних структур різного складу, а саме: сплав та ядро-оболонка.

5.1 Одержання стабілізованих біметалічних наносистем срібла і золота типу «сплав» та характеристика їх фізико-хімічних властивостей

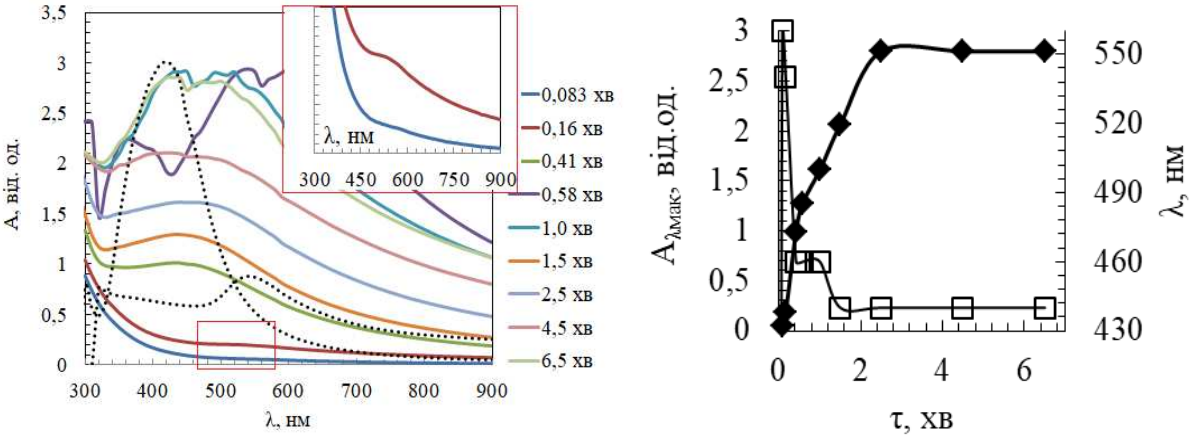
Для отримання колоїдних розчинів НЧ біметалічної структури сплав Au–Ag було розроблено метод одностадійного одночасного відновлення системи «[Ag^+]/[Au^{3+}]/[СТАБ]» надрідинним плазмовим розрядом катодного типу. На підставі комплексу виконаних досліджень в якості реагенту стабілізатора було відібрано представника класів сполук: натуральні органічні сполуки (цитрат натрію), натуральні полімери (ПВС).

На рис. 5.2 наведено спектри дисперсій Б-НЧ одержаних при одночасному відновленні йонів «[Ag^+]/[Au^{3+}]/[СТАБ]» з різними співвідношенням йонів металів, залежно від тривалості дії розряду плазми. За взаємозв’язком між оптичними властивостями нанорозмірних систем металів (положення смуги ЛППР), поверхневими характеристиками та розподілом НЧ за розмірами встановлено закономірності та окремі особливості формування біметалічних наночастинок типу сплав із застосуванням надрідинного плазмового розряду.

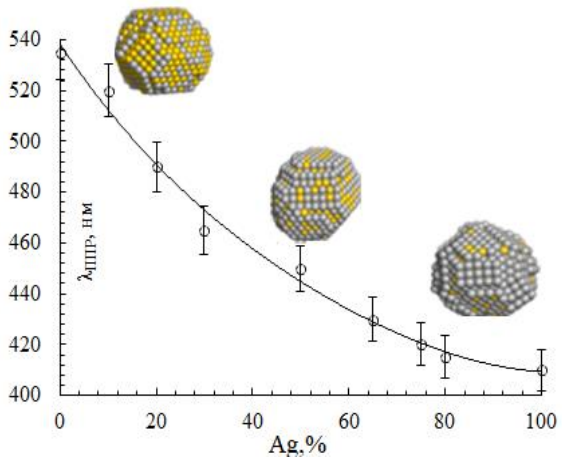
Встановлено, що в досліджуваному діапазоні співвідношень прекурсорів, часових інтервалах впливу плазми та використанні різних типів стабілізаторів«[Ag+]/[Au^{3+}]/[СТАБ]»= 5:1÷1:5 на водні розчини результатом є формування біметалевих наночастинок срібло/золото (Ag-Au) типу сплав. Одержані біметалеві наносистеми проявляють один максимум смуги ЛППР, розташований між максимумами смуг нанорозмірних монометалів Ag та Au, що характерно для біметалевих наночастинок типу сплаву (НЧ Ag/Au). Його положення залежить від вмісту кожного з металів у частинці – смуга зміщується у довгохвильову область (від срібла до золота) поступово відповідно до зменшення молярного співвідношення металів Ag:Au у наночастинці. Квазілінійна залежність значень λmax синтезованих біметалічних НЧ від мольного відсотка Ag показана на рис. 5.2.

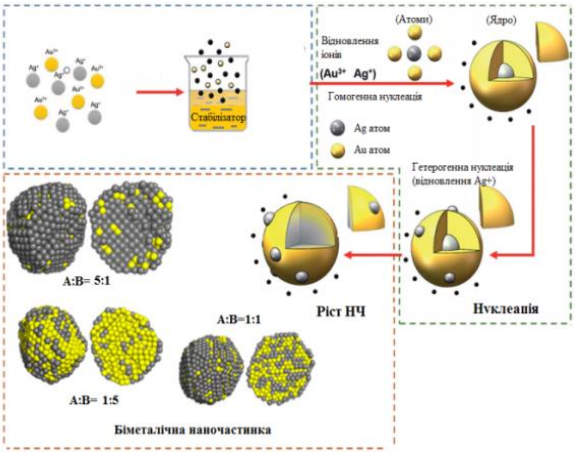


а)



б)





в) г)

Рисунок 5.2 – Типові спектри дисперсій Б-НЧ одержаних при одночасному відновленні $[Ag^+]/[Au^{3+}]/[СТАБ]$» з різними співвідношенням йонів металів залежно від тривалості дії розряду плазми при різному мольному вмісті $X=Ag^+,\%$: 20 (а), 50 (б), вплив мольної фракції Ag% на ППР (в), схематичне зображення вірогідного механізму формування НЧ [113] (із доповненнями) (г)

Загалом один утворюваний пік ЛППР в одержуваних системах при різному співвідношенні $[Ag^{+}]/[Au^{3+}]$ виключає формування механічної суміші наночастинок окремих металів, оскільки в такому випадку, як відомо, на спектрах були сформовані два піки, характерні НЧ окремих металів. Відтак відомо, що цілісні біметалічні наночастинки Ag/Au зі структурою сплаву чи різних (суцільних, не суцільних) видів оболонки мають характерні смуги поглинання виключно в проміжку між смугами окремих компонентів та поблизу них, залежно від мольного співвідношення Au^{3+}/Ag^{+} в одержуваній наносистемі [118, 119, 123, 126, 129, 137,198, 201].

Достовірне визначення структури, що формується є наразі складним завданням. Загалом срібло і золото мають ГЦК- структури з близькими параметрами решітки 0,408 та 0,409 нм відповідно, що обумовлює умовно легке формування бінарних сполук цих металів (шляхом співкристалізації, формування кластерів бінарних кластерів окремих моно металів та ін.). Загальний аналіз одержаних спектрів свідчить, що положення максимуму ЛППР у Б-НЧ типу сплав залежить від співвідношення металів у наночастинці (вмісту кожного з металів у частинці). Відтак, з отриманих даних видно чітку закономірність: ЛППР зміщується у довгохвильову область від λ=420 нм до λ=560 нм (від НЧ срібла до НЧ золота) поступово у відповідності зі зменшенням молярного співвідношення металів Ag:Au у наночастинці.

Детальний аналіз кінетики формування НЧ сплавів дозволив визначити ряд особливостей їх формування. Утворення НЧ Au–Ag сплав можна умовно розділити на два етапи: зародження та ріст Б-НЧ [118, 119, 123, 126, 129, 137,198, 201]. Відтак етап зародження включає дві складові: однорідне зародження та гетерогенне зародження. На стадії однорідного зародження іони Au^{3+} та Ag^{+} одночасно відновлюються (процес нуклеації), що супроводжується утворенням біметалічних ядер Au–Ag як «основи» для подальшого утворення НЧ- сплаву відповідного складу Au–Ag [118, 119, 123, 126, 129, 137,198, 201].

Формування бінарної структури сплаву «основи» на цьому етапі не викликає сумнівів, оскільки в ряді закордонних праць [118, 119, 123, 126, 129, 137,198, 201] вже є дослідження, що експериментально та із застосуванням квантово-хімічних розрахунків теоретично підтверджують формування стабільних кластерів $AgAu_{n-1}$ різної структури. Проте при всіх співвідношеннях «$[Ag^+]/[Au^{3+}]$/[СТАБ]»= 5:1÷1:5 і навіть значного надлишку Ag^+ видно, що при всіх співвідношеннях Au/Ag довжина хвилі ППР після початку обробки системи розрядом плазми і 10-35 сек, перевищує з λ=520-560 нм. Це вказує те, що швидкість відновлення іонів Au^{3+} вищий по відношенню до іонів Ag^+ на початковому етапі обробки розрядом [118, 119, 123, 126, 129, 137,198, 201], що є добре відомим.

Відтак, через відносно високий коефіцієнт відновлення іонів Au^{3+} наночастки, що отримані в ранній період часу, мають високу молярну частку Au^0. Це твердження підтверджується результатами одержаних спектрів і формуваннями піків ППР в діапазоні золота на ранньому етапі та подальшому зсуву піку ППР у коротковолнову зону зі збільшенням тривалості обробки.

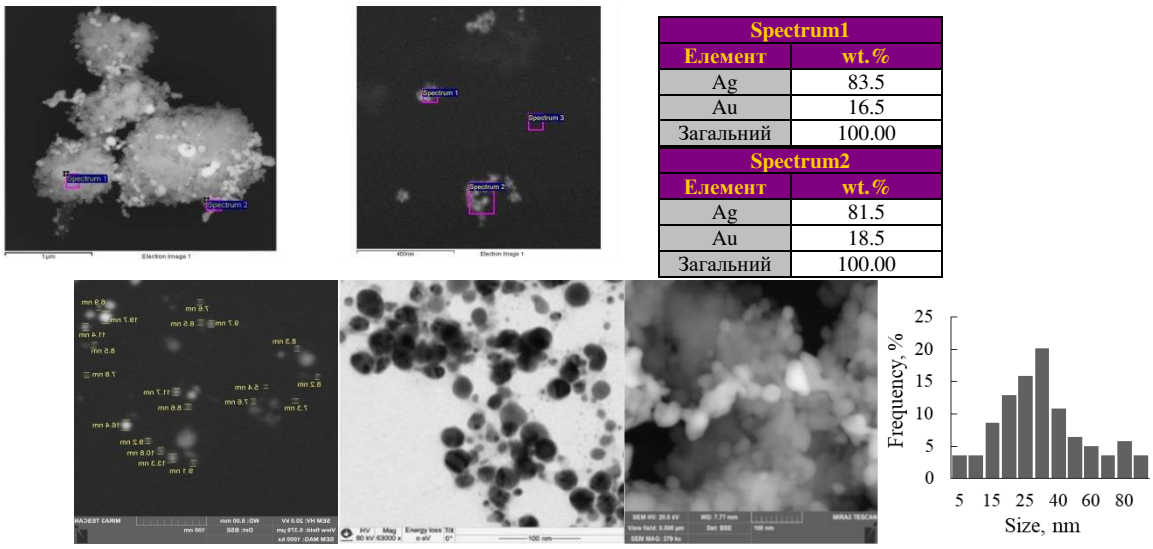
На стадії гетерогенного зародження іони Ag^+ безперервно відновлюються і отримані атоми Ag^0 осідають на поверхні біметалічного «насіння» Au – Ag. На спектрах кінетичних залежностей цей період чітко фіксується і проявляється формуванням плача, зсувом спектра до монометалічного срібла та ростом поглинання в цій області. Проте, слід зазначити, що через більший електродний потенціал пар Au^{3+} є окисником по відношенню до сумісних кластерів і частинок срібла, що утворюються. Відтак їх стійке утворення можливо лише за умов повного переходу Au (III) в Au (I) і (0).

Стадії росту, формування структури сплав Au–Ag НЧ головним чином залежить від взаємної дифузія елементів Au та Ag, що пов'язано з температурою реакційного середовища та тривалістю синтезу [118, 119, 123, 126, 129, 137,198, 201].

При плазмохімічному синтезі температура оброблюваного розчину зберігається приблизно постійною. Тому час синтезу є ключовим фактором формування однорідної структури сплаву. Відповідно до отриманих даних тривалість обробки розчину розрядом плазми для формування бінарних структур типу сплав визначається взаємною дифузією елементів для отримання максимально однорідних НЧ Au–Ag та молярним співвідношення Au^{3+}/Ag^{+} і становить 7-10 хв.

Детальне дослідження розмірних параметрів НЧ та структурної організації різними методами (рис. 5.3-5.4) дозволив зробити ряд висновків та встановити закономірності впливу співвідношення реагентів Ag:Au (%) на ці параметри. ЕДС аналіз виявив наявність характерних піків для Ag, Au. Сигнали при 1,0 і 2,2 кеВ відповідають Ag. Менш інтенсивні сигнали при 1,8 і 9,8 кеВ характеризують присутність Au. Відносна частка Ag до Au у досліджуваних зразках сплаві свідчить, що вміст металів в біметалевих НЧ відповідає заданому при синтезі, оскільки зберігається співвідношення Ag:Au = 1:5 та 5:1, що свідчить про майже повне відновлення йонів в результаті плазмохімічного синтезу НЧ.

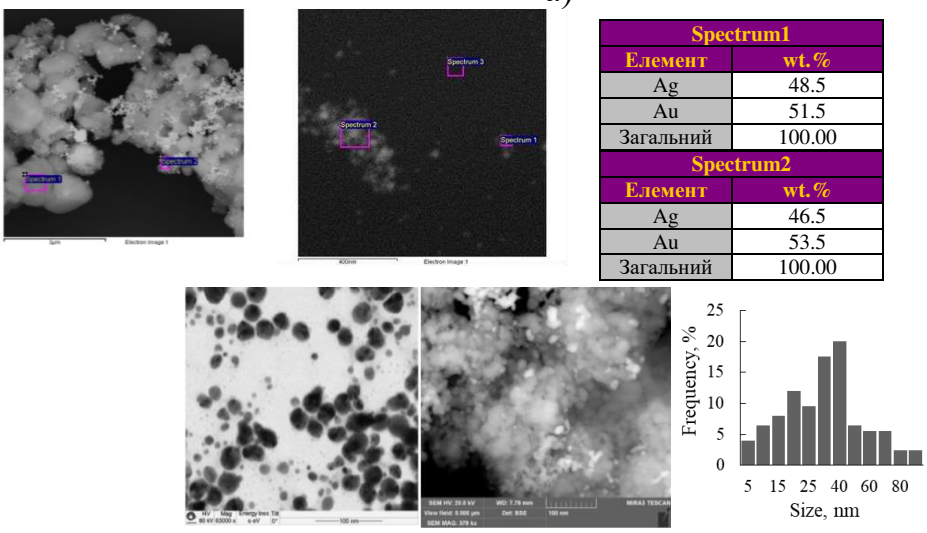
З даних результатів СЕМ/ПЕМ встановлено, що розмір утворюваних НЧ залежить від співвідношення металів у Б-НЧ. Загалом, за даними методів показано формування наносплавів розміром 15-50 нм для всіх біметалевих НЧ Ag-Au з вираженою полідисперсністю. Розподілення за розміром відповідно до результатів СЕМ свідчить, що розмір утворюваних НЧ при переважанні Ag^{+} (%) та еквімолярному співвідношенні є близьким до тих, що було одержано при синтезі монометалічної системи срібла/цитрат (середній розмір наночастинок становить dср ~25-30 нм з одночасною присутністю більших агрегатів (40-80 нм); відтак є меншим ніж у монометалічних систем золота ($d_{ср}$=32-42 нм). Характерним є більша полідисперсність свідчить показник ІПД у порівнянні з монометалічною системою срібла.



Spectrum1	
Елемент	wt.%
Ag	83.5
Au	16.5
Загальний	100.00

Spectrum2	
Елемент	wt.%
Ag	81.5
Au	18.5
Загальний	100.00

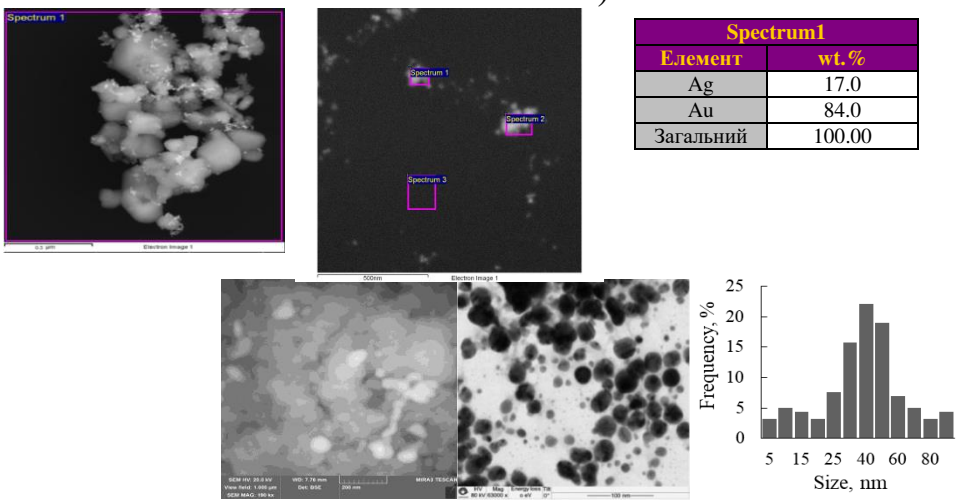
а)



Spectrum1	
Елемент	wt.%
Ag	48.5
Au	51.5
Загальний	100.00

Spectrum2	
Елемент	wt.%
Ag	46.5
Au	53.5
Загальний	100.00

б)



Spectrum1	
Елемент	wt.%
Ag	17.0
Au	84.0
Загальний	100.00

в)

Рисунок 5.3 – ЕДС аналіз, СЕМ, ПЕМ - зображення та розподілення за розміром бінарних наночастинок Au–Ag складу «сплав»бінарних наночастинок Au–Ag складу сплав НЧ при різному співвідношенні X=Ag^+ (%) (Ag:Au): (5:1) (а), (1:1) (б), (1:5) (в)

			Mean (mV)	Area (%)	St Dev (mV)
Zeta Potential (mV):	-46,8	Peak 1:	-58,6	50,7	7,39
Zeta Deviation (mV):	15,3	Peak 2:	-37,8	39,4	6,10
Conductivity (mS/cm):	0,154	Peak 3:	-17,8	9,9	4,18

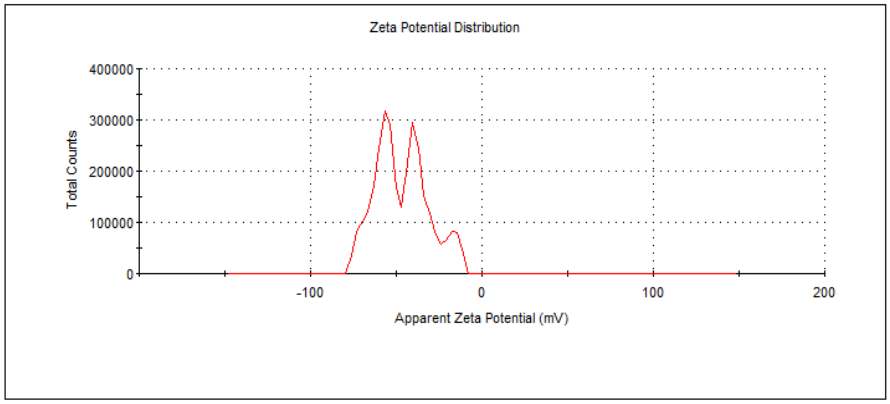


Рисунок 5.4 – Дзета-потенціал сплаву Au–Ag

Для систем Ag-Au з переважанням золота [1]:[5] загальна закономірність подібна: середній діаметр сплавів наночастинок в системі за даними СЕМ є більш близькі до середнього розміру НЧ монометалічного золота і становить d_{cp}=35-42 нм із більшим показником полідисперсності та присутністю агрегатів до 80-100 нм. Дзета потенціал бінарних НЧ з різним співвідношенням є близьким до дзета потенціалу монометалічних наносистем з відповідним типом стабілізатора і утворені НЧ в системі є стабільними до агрегації. Зображення просвічуючої мікроскопії з високою роздільною здатністю також виявило монокристалічну природу виготовлених НЧ зі сплаву Ag/Au з однорідним атомним вмістом. ПЕМ-зображення біметалічних наночастинок Au/Ag, наведені на рис. 5.4 демонструють наявність переважно рівномірного контрасту для кожної наночастинки, що вказує на те, що електронна щільність є однорідною в об’ємі частинки. Також встановлено, що застосування стабілізаторів досліджених типів у визначеному співвідношенні до монометалічних систем дозволяє одержати стабільні наносистеми з характерним значенням дзета потенціалу понад -28 мВ, що характерно стабільним наносистемам.

Таким чином, біметалічні наночастинки не мали структуру ядро/оболонка і мали структуру біметалічного сплаву. Ці результати узгоджуються з попередньо одержаними результатами УФ- спектроскопії, наданими раніше.

В табл. 5.1 приведено узагальнені характеристик наносистем Б-НЧ типу сплав.

Таблиця 5.1 – характеристики наносистем Б-НЧ типу сплав

Зразок	Співвідношення Ag:Au (%)	ЛППР	dcp (СЕМ/ПЕМ), нм
AgAu	0:1	530-540	35-85
AgAu (1:5)	17:84 (±1,8 %)	490-520	35-85
AgAu (1:3)	25:75 (±1,8 %)	470-515	32-55
AgAu (1:1)	50:50 (±1,8 %)	450-490	30-50
AgAu (3:1)	76:24 (±1,8 %)	430-455	28-40
AgAu (5:1)	83,5:16,5	425-440	20-40
AgAu	1:0	400-410	15-32

Таким чином можна підсумувати, що застосування розряду плазми анодного типу є ефективним інструментом для одностадійного синтезу наносистем біметалічного складу типу сплав з різним вмістом компонентів та відповідно контрольованою ЛППР.

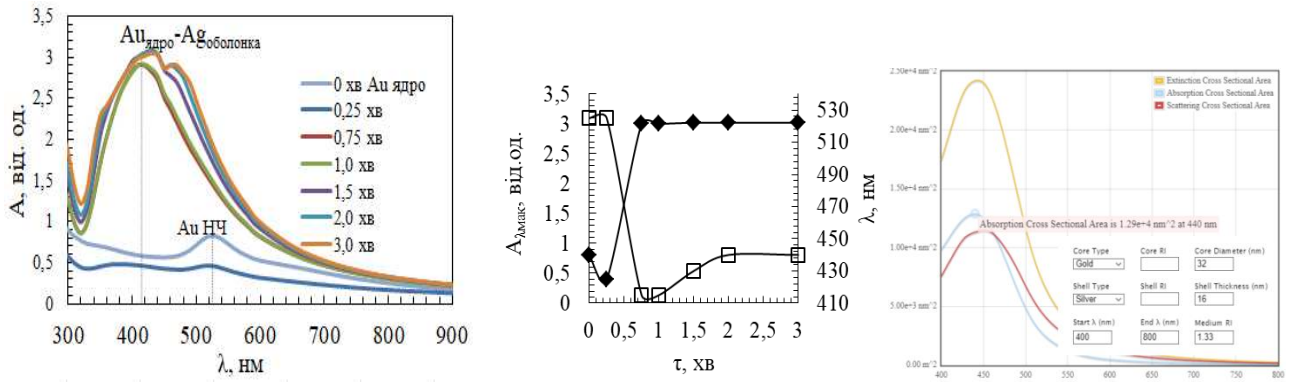
Контролювати розмірні характеристики можна за рахунок застосування стабілізаторів різних типів, оскільки при різному співвідношенні цей показник є близькі та меншим від монометалічних наносистем.

5.2 Одержання стабілізованих біметалічних наносистем срібла і золота типу «ядро-оболонка» та характеристика їх фізико-хімічних властивостей

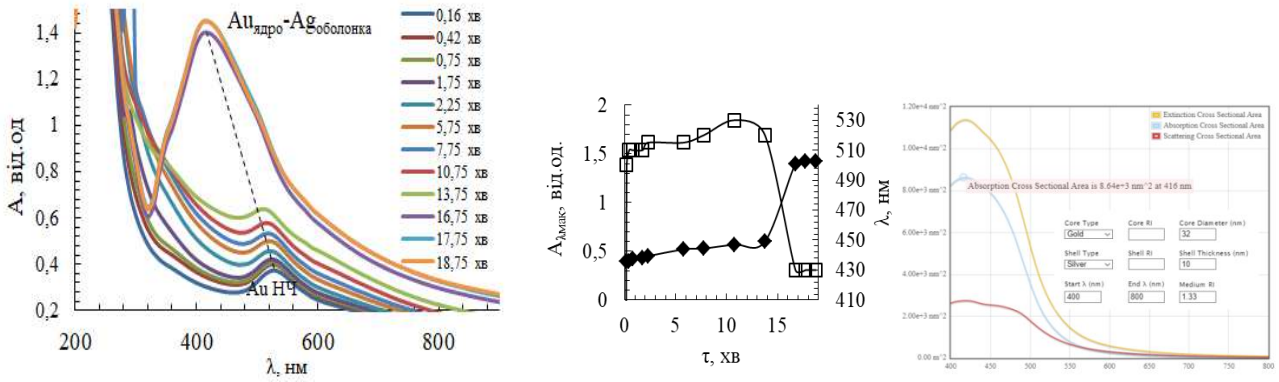
Для одержання наносистем типу Ag/Au типу «ядро-оболонка» було розроблено та досліджено спосіб плазмохімічного одержання біметалічних сполук Ag та Au типу «ядро-оболонка», а саме: $Au_{ядро}Ag_{оболонка}$ та $Ag_{ядро}Au_{оболонка}$. Метод полягав у плазмохімічному відновленні іонів металу «оболонки» у присутності стабілізатора та попередньо плазмохімічно одержаних стабілізованих НЧ «ядра» [118, 119, 123, 126, 129, 137,198, 201]. В якості реагентів стабілізаторів були відібрані речовини, що є представниками різних класів сполук: натуральні органічні сполуки (цитрат натрію), натуральні полімери (альгінат натрію, карбоксиметилцелюлоза).

На рис. 5.5 наведено спектри дисперсій Б-НЧ типу $Au_{ядро}Ag_{оболонка}$ одержаних при різному мольному вмісті срібла до ядра (стабілізованих наночастинок золота) при різній тривалості дії розряду плазми. За взаємозв’язком між оптичними властивостями нанорозмірних систем металів (смуги ЛППР), поверхневими характеристиками та розподілом НЧ за розмірами встановлено закономірності та окремі особливості формування біметалічних наночастинок типу $Au_{ядро}Ag_{оболонка.}$ З одержаних спектрів видно, що по закінченню формування Б-НЧ типу $Au_{ядро}Ag_{оболонка}$ у всіх зразках наночастинки в системах характеризуються наявністю вираженої однієї смуги локалізованого плазмонного резонансу в спектрах поглинання оболонки – наносрібла 410-450 нм.

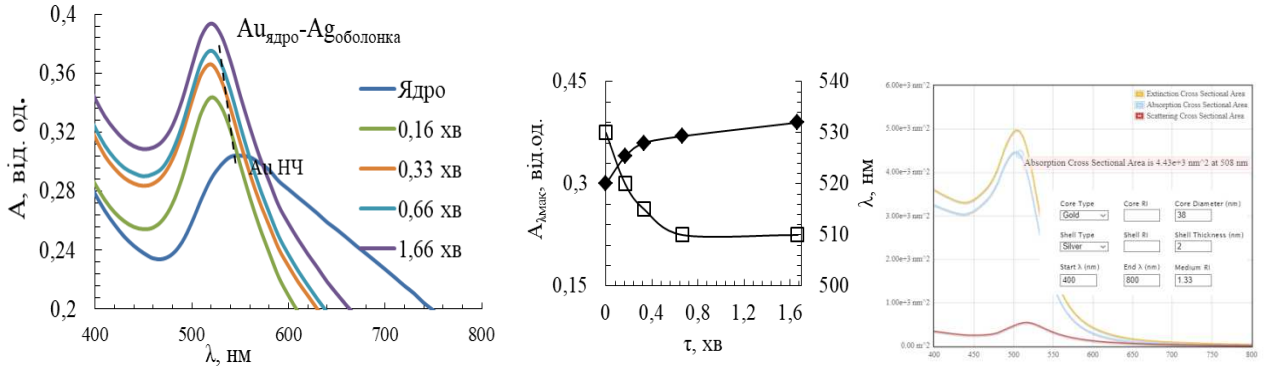
Відомо, що наночастинки «ядро-оболонка» характеризуються наявністю однієї смуги локалізованого плазмонного резонансу в спектрах поглинання, а її положення знаходиться у видимій області та залежить від розподілу металів у межах наночастинки.



а)



б)



в)

Рисунок 5.5 – Типові спектри дисперсій Б-НЧ типу $Au_{ядро}$-$Ag_{оболонка}$ та розраховані розміри оболонки, одержаних при плазмохімічному відновленні $[Ag^+]$/[СТАБ] на поверхні AuНЧ/СТАБ з різними співвідношенням йонів металів залежно від тривалості дії розряду плазми:

X= Au^{3+}/Ag^+: 1:5 (а), 1:3 (б), 1:1 (в)

Зі спектрів видно, що про утворення оболонки одного металу на поверхні іншого свідчить виникнення нової смуги поглинання ЛППР після зникнення смуги поглинання попередньо сформованих монометалевих частинок – «ядра». (рис. 5.5 а-б.) Слід зазначити, що положення максимуму ЛППР та його інтенсивність залежить від кількості прекурсору металу оболонки і варіюється (510-420 нм). Ширина смуг ЛППР, а також їх симетрія, вказують на полідисперсність і асоціацію НЧ типу «ядро-оболонка» в системах. Аналіз кінетики зміни спектрів свідчить, що в початковий період синтезу ~ на спектрах візуалізується пік ППР, чітко характерний для НЧ золота з характерними смугами поглинання близько λ=520-540 нм. Проте із збільшенням тривалості синтезу і формуванням оболонки срібла інтенсивна характеристична смуга НЧ Au при 530 нм екранується поглинанням наночастинок срібла, тому зникає. Встановлено, що період фіксації виключно ядра з поступовим зміщенням ЛППР обернено пропорційний концентрації металу оболонки. При збільшенні тривалості дії розряду плазми смуги ППР золота зникають в цій області і на спектрах формуються піки між λ=400 і 460 нм, що характерні оболонці наносрібла.

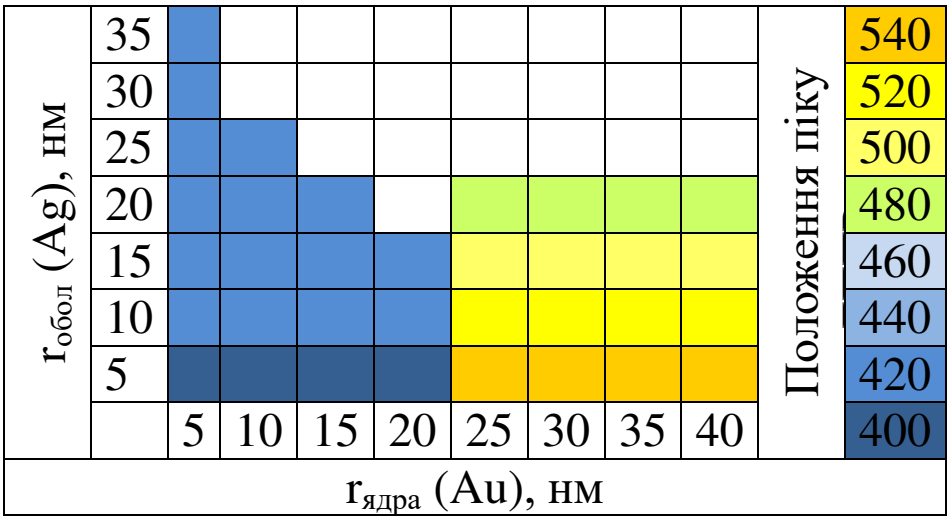
Таким чином, про утворення оболонки одного металу на поверхні іншого свідчить виникнення нової смуги поглинання ЛППР після зникнення смуги поглинання попередньо сформованих монометалевих частинок – «ядра». Залежність зміни діапазону смуги ППР з об'ємом ядра узгоджуються з розрахунками відповідно до рівняння теорії Мі, що плазмонна смуга зміщується з збільшенням товщини оболонки Ag. Тривалість синтезу структур ядро-оболонка визначається кількістю прекурсору металу оболонки.

Дослідження розмірних параметрів НЧ та структурної організації різними методами також дозволив зробити ряд висновків та встановити закономірності впливу співвідношення реагентів на ці параметри. На сьогоднішній день добре відомо, що положення піку ЛППР у структур ядро-оболонка корелює з рядом факторів: діаметр наночастинок ядра, і утворювана товщина оболонки.

За показниками ЛППР та відомим розміром ядра НЧ, було розраховано товщину утворюваної оболонки при формуванні наночастинок структури ядро/оболонка при різному вмісті прекурсору оболонки: відтак розмір оболонки срібла становить 8-16 нм (рис. 5.6) і загалом може варіюватись в межах 5-35 нм залежно від збільшення вмісту прекурсору оболонки. Методом ПЕМ, встановлено, що розмір утворюваних НЧ типу «ядро-оболонка» залежить від початкового розміру ядра НЧ і збільшується після формування оболонки ($r = r_{ядро} + r_{обол}$). Відтак для всіх біметалевих НЧ спостерігається формування наносистем з середнім розміром НЧ ($r = r_{ядро} + r_{обол}$) в широкому діапазоні. Тоді як ядро золота з даним типом стабілізатора (раніше сформовані монометалеві НЧ Au становить розмір 15-80 нм. Таким чином, як і очікувалось, зростання оболонки супроводжується збільшенням розміру частинок в системі плазмохімічного синтезу та відповідною зміною положення максимуму лінії ППР.

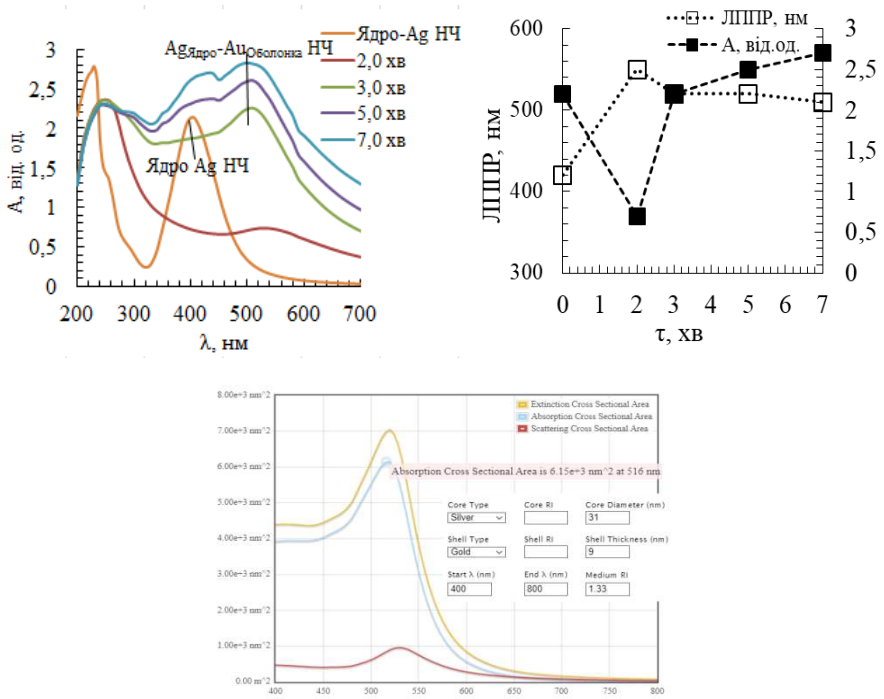
В табл. 5.2 приведено узагальнення залежності піку ЛППР від розмірів ядра/оболонки для біметалічних структур ($r_{ядра}$ (Au) та $r_{обол}$ (Ag) ядро-оболонка.

Таблиця 5.2 – Залежність піку ЛППР від розмірів ядра/оболонки для біметалічних структур (Ag-Au) ядро-оболонка

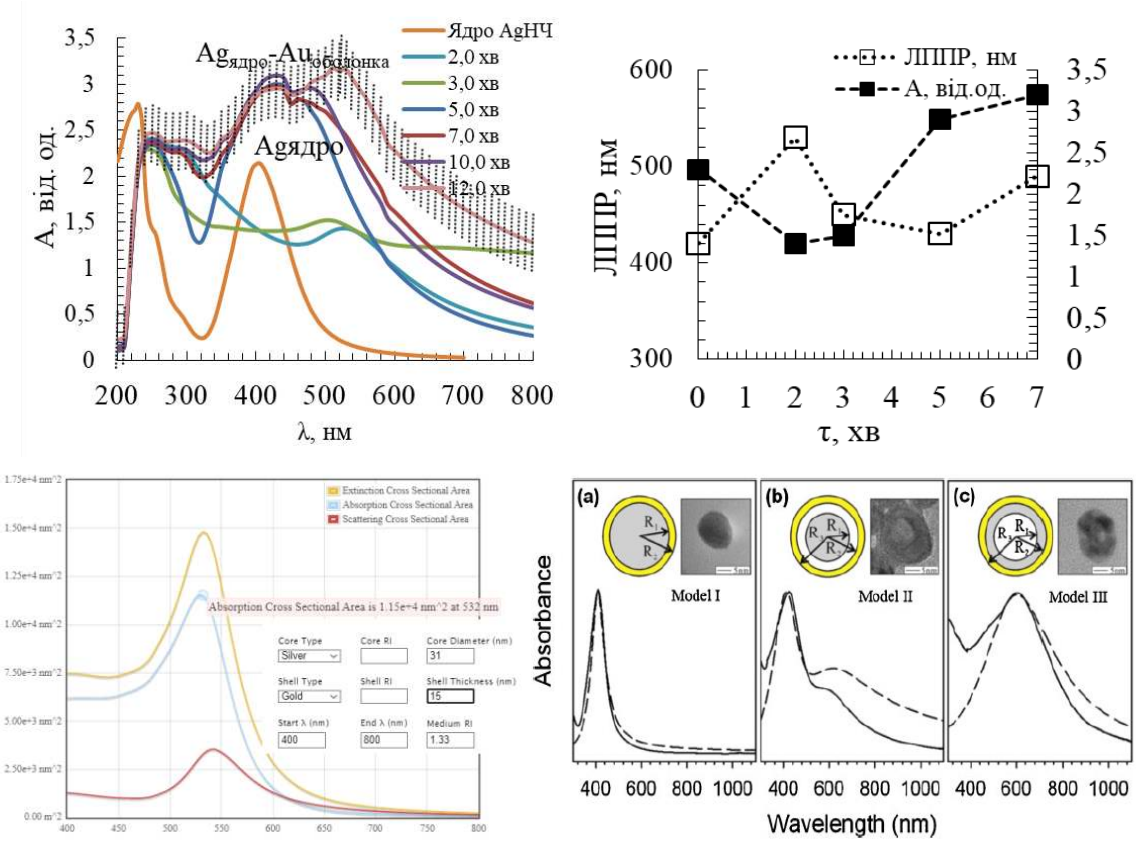


Подібні процеси відбуваються і для системи – $Ag_{ядро}$ та $Au_{оболонка}$. На всіх спектрах інтенсивна характеристична смуга НЧ Ag при 400-408 нм після формування оболонки екранується поглинанням наночастинок золота при 520-550 нм (рис. 5.6). При формуванні срібної оболонки, як відомо, відбувається гальванічна реакція заміщення, оскільки стандартний потенціал відновлення Au вищий, ніж у Ag (тобто 0,99 В для Au та 0,80 В для Ag порівняно зі стандартним водневим електродом. Тому одразу після додавання $HAuCl_4$ до розчину НЧ Ag починається реакція заміщення, і атоми золота рівномірно генеруються та осідають на зовнішній поверхні НЧ Ag (кожні три нульвалентних атома Ag^0 жертвують своїми електронами для відновлення іонів Au^{3+} і утворюють один атом Au^0 і перетворюються на іони Ag^+). Цей процес буде тривати до тих пір, поки іони Ag^+ проникають і електрони переносяться через оболонку, що призводить до утворення рівномірного шару Au на поверхні наночастинок. У нашому випадку одразу після додавання прекурсору золота деяка кількость золота відновлюється і про це свідчить формування характерного кольору з відповідними не інтенсивними піками на спектрах. Проте після розрядом плазми відбувається подальше плазмохімічне відновлення нанозолота, про що свідчить значне збільшення інтесивності піку вже після 10 сек обробки.

За показниками ЛППР та відомим розміром ядра, було розраховано товщіну утворюваної оболонки при формуванні наночастинок структури ядро/оболонка при різному вмісті прекурсору оболонки: відтак розмір оболонки золота становить 9-19 нм (рис. 5.5), залежно від мольного співвідношення компонентів ядро/оболонка. Подібно попереднім дослідженням, встановлено, що розмір утворюваних НЧ залежить від співвідношення металів у Б-НЧ. Відтак для біметалевих НЧ спостерігається формування наносистем з середнім розміром НЧ 50-65 нм. Тоді як ядро срібла з даним типом стабілізатора (раніше сформовані монометалеві НЧ Ag) є меншим – середній розмір 12-35 нм.



а)



б)

Рисунок 5.6 – Типові спектри дисперсій Б-НЧ типу $Ag_{ядро}$-$Au_{оболонка}$ та розраховані розміри оболонки, одержаних при плазмохімічному відновленні $[Au^{3+}]$/[СТАБ] на поверхні AgНЧ/СТАБ з різними співвідношенням йонів металів залежно від тривалості дії розряду плазми: X= Au^{3+}/Ag^{+}: 1:3 (а), 1:7 (б) та зображення ПЕМ з літературних даних [86]

Таким чином, як і очікувалось, зростання оболонки супроводжується збільшенням розміру частинок в системі плазмохімічного синтезу та відповідною зміною положення максимуму лінії ППР. В табл. 5.3 приведено узагальнення залежності піку ЛППР від розмірів ядра/оболонки для біметалічних структур ($r_{ядра}$ (Ag) та $r_{обол}$ (Au) ядро-оболонка.

Таблиця 5.3 – Залежність піку ЛППР від розмірів ядра/оболонки для біметалічних структур (Ag-Au) ядро-оболонка

$r_{обол}$ (Au), нм										Положення піку ЛППР, нм	
	35										540
	30										520
	25										500
	20										480
	15										460
	10										440
	5										420
		5	10	15	20	25	30	35	0		400
$r_{ядра}$ (Ag), нм											

Підсумовуючи, за допомогою комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу (скануюча та просвічуюча мікроскопія, оптична спектроскопія, динамічне світлорозсіювання тощо) та використанні методу планування експерименту з варіюванням факторів (тип стабілізатора, співвідношення [Me^{+}/чи Ag^{+}/Au^{3+}]:[СТАБ], $\tau_{обр}$ КНП та ін.) встановлено зміні, що найбільше впливають на формування, стабілізацію та визначають характеристики наносистем (середній розмір, полідисперсність, форма, структура) біметалічних наносистем срібла і золота при одержанні надрідинним плазмовим розрядом катодного типу при введенні стабілізуючих реагентів різних класів сполук.

Встановлено, що значимість факторів залежить від складу наносистеми. Встановлена наступна значимість факторів, що зменшується в ряду:

- для наноситем «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}Ag_{оболонка}$) – розмір НЧ ядра > тип стабілізатора $НЧ_{ядра}$ > співвідношення [$Au_{ядро}/Ag_{оболонка}$] > тип стабілізатора > $\tau_{обр}$ КНП.

5.3 Висновки за розділом

1. На підставі результатів комплексу досліджень із застосуванням сучасних фізико-хімічних методів аналізу (скануюча та просвічуюча мікроскопія, спектрофотометрія, динамічне світлорозсіювання, рентгенофазовий, елементний аналіз) встановлено, ефективність застосування плазмового розряду анодного типу для одержання наносистем біметалічних композицій срібла і золота конфігурацій типу сплав Ag-Au та «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}Ag_{оболонка}$, $Ag_{ядро}Au_{оболонка}$).

2. Встановлено, що одночасне відновлення системи «[Ag^{+}] /[Au^{3+}]/[СТАБ]» надрідинним плазмовим розрядом дозволяє одержати стабільні системи біметалевих наночастинок (Ag-Au) типу «сплав» з різним компонентним складом металів.

3. Встановлено, що методом послідовного відновлення під дією плазмового надрідинного розряду іонів металів у присутності різних типів стабілізаторів дозволяє одержати біметалеві наночастинки типу «ядро-оболонка», а саме $Au_{ядро}Ag_{оболонка}$, $Ag_{ядро}Au_{оболонка}$*]*».

4. За допомогою сучасних фізико-хімічних методів аналізу та використанні методу планування експерименту з варіюванням факторів (тип стабілізатора, співвідношення [Ag^{+}/Au^{3+}]:[СТАБ], $\tau_{обр}$ КНП та ін.) встановлено зміні, що впливають на формування, стабілізацію та характеристики біметалічних наносистем (середній розмір, полідисперсність, форма, структура).

Встановлена наступна значимість факторів:

Встановлена наступна значущість факторів, що впливає на формування, стабілізацію та характеристики біметалічних наносистем при одержанні надрідинним плазмовим розрядом при введенні стабілізаторів різних типів: для біметалічних наносистем типу «сплав» Ag-Au – «*співвідношення [Ag^{+}/Au^{3+}] (Ag:Au (%) (5:1), Ag:Au (1:1), Ag:Au (1:5))*» > «*співвідношення*

[Ag^{+}/Au^{3+}]:[СТАБ]»> «*тип стабілізатора*»> «$\tau_{обр\ КНП}$»; для наноситем «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}Ag_{оболонка}$) – «*розмір НЧ$_{ядра}$*»> «*тип стабілізатора НЧ$_{ядра}$*» > «*співвідношення [$Au_{ядро}/Ag_{оболонка}$]*»> «*тип стабілізатора при формуванні оболонки*» > «$\tau_{обр}$ *КНП*».

5. Одержані наносистеми типу сплав Ag-Au залежно від співвідношення металів (1:3, 1:1, 3:1) та типу стабілізатора характеризуються наступними фізико-хімічними та морфометричними характеристиками: ЛППР при λ = 400–560 нм; середній розмір частинок методом СЕМ/ПЕМ до ~32÷60 нм;; дзета-потенціал наносистем –35,8 ÷ –43,0 мВ.

6. Одержані наносистеми типу сплав Ag-Au залежно від типу «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}Ag_{оболонка}$ та $Ag_{ядро}Au_{оболонка}$), типу стабілізатора та розміру ядра характеризуються наступними фізико-хімічними та морфометричними характеристиками: ЛППР при λ = 400–560 нм; середній розмір частинок методом СЕМ/ПЕМ до ~35÷55 нм;дзета-потенціал наносистем –31,8 ÷ –43,0 мВ.

6. Продемонстровано ефективність використання плазмового розряду для одержання композиційних матеріалів метал-напівпровідникових наноструктур методом плазмохімічного осадження НЧ на поверхні матерілу-носія. Одержано метал-напівпровідникові наноструктури складу TiO_2/ Ag-Au НЧ/СТАБ шляхом одночасного формування та імпергування НЧ на поверхню комерційних зразків оксид титану в рідкому середовищі під дією плазмо рідинного розряду. Встановлено, що ведення ~2 мас.% металу здійснює сенсибілізуючу дію забезпечує зменшення ширини забороненої зони до 3,22-3,21 еВ і не залежить від типу стабілізатора НЧ.

Результати досліджень, наведених в розділі 5, викладені в роботах [498, 499, 500].

РОЗДІЛ 6
ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛАЗМОХІМІЧНО ОДЕРЖАНИХ МОНО- ТА БІМЕТАЛІЧНИХ НАНОСИСТЕМ СРІБЛА І ЗОЛОТА

Літературний огляд свідчить про наявну виражену поліфункціональність властивостей монометалічних та біметалічних наносистем благородних металів за рахунок їх особливих фізико-хімічних характеристик обумовлених комплексним поєднанням факторів (нанорозрмірності, структурній організації, заряду поверхні покриття) [35-100]. Наразі значною кількістю робіт [20, 42, 45, 54, 75, 148, 149, 166, 182, 206] показано, що наносистеми благородних металів залежно від способу одержання, що визначає їх фізико-хімічні характеристики, проявляють різні за інтенсивністю властивості антибактеріальні, каталітичні, сенсорні, антиоксидантні, оптичні, сенсорні та ін. і можуть бути умовно «налаштованими»/підсиленими залежно від сфери подальшого практичного застосування.

За міжнародною класифікацією досліджувані наносистеми належать до категорії функціональних матеріалів. Функціональні матеріали – це група розроблених і вдосконалених матеріалів, які створені для певної функції з індивідуальними властивостями.

Більшість авторів єдині у твердженні, що інтенсивність прояву властивостей наносистем напряму залежить від розмірних параметрів та полідисперсності наносистеми та ін. Також окремо зазначають, що одним із факторів, окрім розмірних параметрів, що значно впливає на наявність/відсутність та інтенсивність прояву тих чи інших властивостей НЧ є тип (вид) та кількість стабілізатора. В попередніх розділах одержано стабілізовані індивідуальні та біметалічні НЧ благородних металів Ag, Au з широким переліком стабілізаторів різних класів та різними фізико-хімічними характеристиками одержаних систем.

Враховуючи вище зазначене доцільним було проведення досліджень щодо визначення впливу фізико-хімічних характеристик наносистем на їх властивості з метою надання рекомендацій їх використання як функціональних матеріалів у різних галузях виробництва та діяльності людини.

6.1 Антибактеріальні властивості нанодисперсій металів та нанокомпозитів, одержаних з їх використанням

В літературному огляді докладно продемонстровано, що наносистеми благородних металів демонструють високу противірусну, антибактеріальну і протигрибкову активність. Різні параметри, такі як розмір, форма, поверхневий заряд, видова чутливість і толерантність бактерій до НЧ тощо, впливають на антимікробну активність наночастинок. Що стосується параметрів наносистем (НЧ) то основними є розмірні характеристики НЧ та тип стабілізатора наносистеми [20, 42, 45, 54, 75, 148, 149, 166, 182, 206].

У наносистем срібла на прояв антимікробної активності найбільшим є вплив стабілізатора оскільки механізм антимікробної дії обумовлено переважно вивільненням іонів срібла з поверхні НЧ у середовище, і тому щільність блокування поверхні НЧ стабілізатором є одним із визначальних.

Враховуючи вище зазначене доцільно було дослідити вплив типу стабілізаторів та розмірних параметрів наносистем на прояв антимікробних властивостей наносистем срібла. Технічний комітет ISO з нанотехнологій (TC 229) опублікував два нові стандартні методи аналізу антимікробного ефекту (ISO/TS16550:2014: Nanotechnologies—determination of silver nanoparticles potency by release of muramic acid from Staphylococcus aureus) і токсичності AgNPs ISO/TR16197:2014: Nanotechnologies—compilation and description of toxicological screening methods for manufactured nanomaterials) [20].

Проте в літературі найбільше використовуються ряд інших методологій: за допомогою аналізу колоній утворюючих одиниць, використовували методи розведення агару і якісний метод дифузії в агарових лунках. Така широка різноманітність методів робить порівняння результатів важким завданням. Тому відповідно до ISO/TS20660 після тривалого обговорення, в новому стандарті ISO комітет вирішив відмовитися від стандартизації випробування антибактеріальної ефективності через відсутність будь-якої поточної стандартизації методів антибактеріальної ефективності наночастинок срібла. Тому, випробування антибактеріальної ефективності виходять за рамки сфери застосування ISO.

Враховуючи вище зазначене комплексне дослідження антимікробної активності плазмохімічно синтезованих НЧ було виконано із застосування ряду методів (метод дифузії в агар, суспензійний метод, метод серійних розведень). Досліджено антимікробні властивості наносистем срібла, золота, їх біметалічних композицій та композитів до грам-позитивних та грам-негативних штамів бактерій із застосуванням тест-мікроорганізмів: *Escherichia coli* ATCC 25922 (*E. coli*), *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 15442 (*Ps. aeruginosa*), *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (*S. aureus*), Candida albicans ATCC 10231 (*C. albicans*).

Відомо, що антибактеріальний ефект НЧС зростає з збільшенням концентрації наночастинок металів і часу їх впливу на досліджуваний мікроорганізм.

Першочергово було використано метод серійних розведень одержаних зразків з різними стабілізаторами та концентраціями систем за рахунок їх розведення. Цей метод дозволяє встановити загальну мінімальну інгібуючу (МІК) та мінімальну бактерицидну концентрації (МБК, 80%) досліджуваних зразків для різних тест-мікроорганізмів (МО) при розведенні. Такий аналіз було виконано з метою узагальнення характеристики мікробіологічної активності одержаних наносистем та дозволило визначити загальний вплив стабілізатора та розмірних параметрів наносистем на прояв антимікробної активності.

Узагальнюючі результати досліджень антимікробних досліджень наносистем срібла за показниками МІК та МБК методом розведень представлені в табл. 6.1 [501-507].

Аналіз отриманих даних дозволив зробити ряд висновків. Відтак антимікробна дія НЧС спостерігались у всіх досліджуваних зразків НЧС з різними типами стабілізаторів по відношенню до всіх типів тест-штамів S. aureus, E. coli, P. aeruginosa та C. Albicans у нерозведених умовно «концентрованих» плазмохімічно одержаних колоїдних розчинів срібла.

Встановлено характерну для НЧС залежність антимікробної дії срібла від будови клітинної стінки мікроорганізму: грамнегативні МО (*E. coli, P. aeruginosa*) були більш чутливим до срібла ніж грампозитивні (*S. aureus*). Для грам-негативних штамів МІК спостерігається при розведенні до 3 разів та МВК у 2 рази без візуалізації росту МО. В той час як для позитивного штаму *S. aureus (+)* у всіх зразках, при розведенні НЧС 3 рази вже спостерігався ріст стійких колоній в незначній кількості. Високу стійкість штаму *S. aureus* до дії низькоконцентрованих досліджуваних зразків плазмохімічно синтезованих НЧС можна пояснити наявністю в клітинній стінці 80 % однорідного шару пептидоглікану та тейхоєвих кислот, що суттєво відрізняється від складу клітинної стінки грамнегативних мікроорганізмів і зниженням здатності до дифузії AgНЧ через електростатичне відштовхування між негативно зарядженими AgНЧ і негативно зарядженими молекулами пептидоглікану грампозитивних бактерій.

Важливим висновком є загальне визначення вищої антимікробної дії «зелених» стабілізаторів в порівнянні з традиційними при розведенні. Такі дані обумовлено більш високим рівнем проникнення «зелених» синтезованих AgНЧ в бактеріальні штами, та додатковим прямим впливом поліфенолів та іншими метаболітів рослинних екстрактів. Нижча ефективність, що спостерігається у випадку хімічно синтезованих AgНЧ (окрім цитрату), може бути пов’язана з меншим розчиненням AgНЧ в результаті сильного зв’язку між стабілізуючим агентом і AgНЧ.

Таблиця 6.1 – Визначення антимікробної активності колоїдних розчинів срібла за показниками МІК та МБК методом розведень

Ag/ СТАБ	Розведення	Test strains							
		S. aureus (+)		*E. coli (-)*		*P. aeruginosa (-)*		*C. albicans (+)*	
		МІК	$МВК_{80}$	МІК	МВК	МІК	МВК	МІК	МВК
S1 $Ag_{Цит}$	0	-*	-	-	-	-	-	-	-
	2 рази	-	+/-***	-	-	-	+/-***	-	+/-***+
	3 рази	+/-***	+/-***	-	+/-***	-	+	-	+/-***+
	4 рази	+**	+/-***	+/-***	+/-***	+/-***	+/-***	+	+/-***
S2 $Ag_{Альг}$	0	-*	-	-	-	-	-	-	-
	2 рази	-	+/-***	-	+/-***	-	+/-***	-	+/-***+
	3 рази	+/-***	+/-***	-	+/-***	-	+/-***	-	+/-***+
	4 рази	+**	+	+/-***	+/-***	+/-***	+	+	+/-***
S3 $Ag_{КМЦ}$	0	-*	-	-	-	-	-	-	-
	2 рази	-	+/-***	-	+/-***	-	-	-	-
	3 рази	+/-***	+/-***	+	+/-***	+	+	+	+
	4 рази	+**	+	+/-***	+/-***	+/-***	+/-***	+	+/-***
S4 $Ag_{ПВП}$	0	-*	-	-	-	-	-	-	-
	2 рази	-	+/-***	-	+/-***	-	-	-	-
	4 рази	+**	+	+	+/-***	+/-***	+/-***	+	+/-***
S5 $Ag_{ПВС}$	0	+/-***	+/-***	-	+	-	+	-	+/-***+
	2 рази	-	+/-***	-	+/-***	-	-	-	-
	3 рази	+**	+	+	+/-***	+/-***	+/-***	+	+/-***
Green *Vitis*	0	-*	-	-	-	-	-	-	-
	2 рази	+/-***	+/-***	-	+/-***	-	+/-***	-	+/-***+
Green *Citrus*	0	-*	-	-	-	-	-	-	-
	3 рази	+/-***	+/-***	-	+/-***	-	+/-***	-	+/-***+
Green *Prunus persica*	0	-*	-	-	-	-	-	-	-
	2 рази	-	+/-***	-	+/-***	-	+/-***	-	+/-***+
Green *Prunus*	0	-*	-	-	-	-	-	-	-
	2 рази	-	+/-***	-	+/-***	-	+/-***	-	+/-***+

Примітки: 24 години витримки, (3,0 ммоль/л Ag^{+}+ упарювання)

* - відсутність росту тест-культур;

2) ** + наявність росту тест-культур;

3) *** +/- ріст стійких колоній в незначній кількості

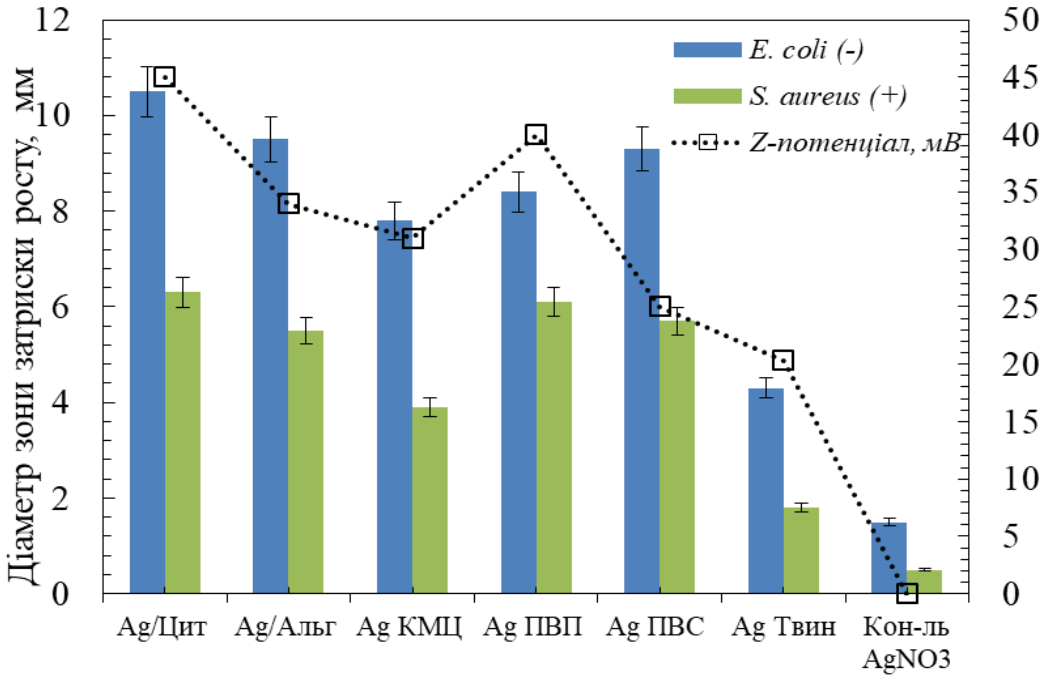
Профіль час-залежної антибактеріальної активності AgНЧ при всіх стабілізаторах демонстрував поступове пригнічення розмноження клітин бактерій протягом 4-24 годин та різну кінетичну залежність.

На другому етапі досліджень було використано метод дифузії в агар, що базується на здатності досліджуваного зразку, внесеного в лунки, дифундувати в агар [148]. Узагальнені результати досліджень всіх одержаних зразків цим методом представлено на рис. 6.1. В літературі [502, 503, 401, 446, 463, 475] повідомляється про низьку кореляцію цього методу у зв'язку з невизначеністю механізму дії наносрібла і ускладенням дифундування іонів а агар. Проте аналіз отриманих даних дозволив встановити ряд закономірностей:

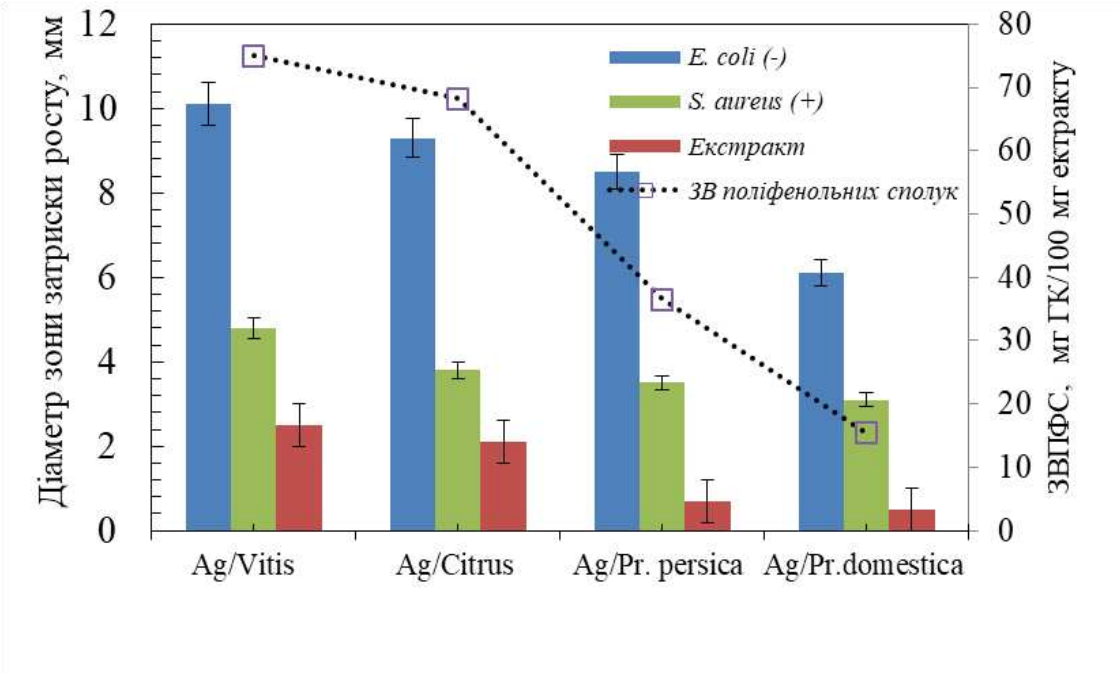
Відтак результати свідчать, що затримка росту в усіх досліджуваних зразках проти грам-негативного штаму E. coli становили на рівні 9,5 – 5 мм та на рівні 5,3 – 2,9 мм для грам позитивного *S. Aureus*. Антимікробна ефективність одержаних НЧС метод дифузії в агар зменшується в ряду: Agцит ≥Aggreen> Agкмц > Agальг ≥ AgПВП ≥ AgПВС > $Ag_{твин}$. [501-509]. Порівняння результатів одержаних двома способами узгоджуются між собою та існуючими дослідженнями [504] і чітко спостерігається залежності антимікробної дії від типу стабілізатора та швидкості вивільнення іонів срібла в водному середовищі.

Прийнято вважати, що при середньому розмірі НЧ в дисперсії більше понад ~10 нм ключова роль антимікробної дії НЧ в більшому ступені корелює з вивільненням іонів срібла з НЧ. В досліджуваних системах середній розмір був більший (від 20 нм до 25 нм), тому вірогідність впливу типу стабілізатора і вивільнення Ag^+ в загальний ступінь антимікробної длії збільшуєьться. Відтак відомо, що Ag^+ дуже швидко вивільняється з AgНЧцит та $AgНЧ_{ПВС}$ завдяки високій розчинності цитрату та полімеру у воді. В той час як в Твін стабілізованих системах швидкість вивільнення іонів повільніша в рази.

Слід дотати, що найвищі показники антимікробної активності наносистеми з цитратом серед традиційних стабілізаторів обумовлено вірогідно додатковим впливом антимікробної дії самого цитрату (відомо, що цитрат як окремий компонент проявляє антиікрорбну дію).



а)



б)

10^5 – 10^6 КУО мл$^{-1}$ початкова концентрація бактерій.

Для наносисем одержаних при C_{Ag+}=3,0 ммоль/л

Рисунок 6.1 – Залежність діаметр зони затримки росту тест культур плазмохімічно одержаних зразків НЧС залежно від типу стабілізатора: (а) традицій стабілізатори , (б) вторинні метаболіти рослинної сировини «зелені»

Високі показники антимікробної дії стабілізаторів – вторинних метаболітів рослинної сировини обумовлено додатковим впливом компонентів екстрактів при використанні. Тому спостережувана вище кореляція зниження антимікробної дії є закономірною і тип стабілізатора впливає на швидкість вивільнення іонів Ag^+.

Для стабілізаторів традиційного типу спостерігається закономірність збільшення антимікробної активності при збільшенні від'ємності заряда поверхні НЧ в системі. Такі данні ткож є закономірними і узгоджуються з відомими закономірностями. Також за отриманими даними знову підтверджується висока антимікробна дія стабілізаторів органічних сполук вторинних метаболітів рослинної сировини в порівнянні з більшістю (окрім цитрату) традиційних стабілізаторів. Для вторинних метаболітів рослинної сировини встановлено кореляцію загальної кількості поліфенольних сполук та антимікробної дії. Відтак збільшення ЗКФС з 15 до 75 (мг ГК/100 г екстракту) підвищує антимікробну активність на 25-30%. Отримана закономірність є очікуваною, оскільки відомо, що поліфенольні сполуки, як самостійні сполуки, проявляють виражену антимікробну активність при концентрації 10-50 мг/мл.

В табл. 6.2 наведені результати кількісного визначення антимікробної та протигрибкової активності наночастинок срібла (МІК та МБК).

Антимікробна дія до грам-негативних штамів *E. coli* та *P. aeruginosa* за МІК та МБК становить на рівні 12,5-40,0 мкг/мл та 32,0-160,0 мкг/мл, відповідно і зменшується в ряду: $Ag_{цит} \geq Ag_{green.} > Ag_{кмц} > Ag_{альг} \geq Ag_{ПВП} \geq Ag_{ПВС} > Ag_{твин.}$

Антимікробна дія до грам-позитивного штаму *S. Aureus* МІК становив 31,0-310 мкг /мл та зменшується в ряду: $Ag_{цит} \geq Ag_{green.} > Ag_{кмц} > Ag_{альг} \geq Ag_{ПВП} \geq Ag_{ПВС} > Ag_{твин.}$

Антифунгіцидна дія до *C. albicans* зменшується в ряду подібному вище МФК зменшувалась в ряду: Agцит ≥Aggreen.> Agкмц > Agальг ≥ AgПВП ≥ AgПВС > Agтвин.

Таблиця 6.2 – Антимікробні властивості наночастинок срібла (кількісні показники МІК та МБК)

Ag/ СТАБ	Штами тест-мікроорганізмів			
	E. coli (-)	*P. aeruginosa* (-)	*S. aureus* (+)	*C. albicans*
	МІК, МБК, мкг/мл	МІК, МБК, мкг/мл	МІК, МБК, мкг/мл	МІК, МФК, мкг/мл
Альгінат Na	14,4 32,0	21,0 –	31,35 60,1	85,0 –
Цитрат	25,75 53,0	15,0 –	40,0 110,0	60,0 –
Green	23,15 51,0	20,0 –	41,3 111,0	73,0 –
ПВП	32,0 65,1	27 ≥54	42,0 80,0	15,36 –
КМЦ	40,0 73,0	50,0 50,0	70,0 70,0	–
ПВС	67,31 144,0	45 75	269,5 ≤269,5	23,0 –
Tween-80	80,0 160,5	150 ≥404	310,3 ≤431,2	–

Примітка: 10^5 – 10^6 КУО мл$^{-1}$ початкова концентрація бактерій;
при С=3,0 ммоль/л; «-« не визначали.

Наразі не існує єдиної концепції щодо єдиного механізму дії НЧ срібла і відокремити вплив розмірних параметрів та дію іонв Ag^+ є важким завданням. Проте наразі вже достовірно відомо, про різний механізм їх дії. Проте доцільним є встановлення закономірностей впливу розмірних параметрів НЧ на антимікробну активність НЧ. Для демонстрації впливу розміру наночастинок на антибактеріальний ефект було розглянуто грамнегативний штам бактерій. Бактеріостатичну та бактерицидну дію НЧ Ag визначали за значеннями МІК та МБК (початкова концентрація бактерій від 10^5 до 10^6 КУО мл$^{-1}$) відповідно.

В табл. 6.3 наведено результати дослідження щодо відносних значень МІК/МБК для діапазону наночастинок срібла з контрольованим середнім розміром та різними стабілізаторами проти штаму бактерій АТСС 25922 (*E. coli*).

Таблиця 6.3 – Антимікробні властивості наночастинок срібла залежно від розміру наночастинок срібла та типу стабілізатора

Ag/ СТАБ	Штами тест-мікроорганізмів				
	Ag(~10)	Ag(20)	Ag(25)	Ag(30)	Ag(40)
	АТСС 25922 (*E. coli*) МІК/МБК мкг/мл				
Ag/СТАБ Цит	55,45 108,0	67,31 118,0	–	–	–
Ag/СТАБ Альг	64,7 128,0	79,7 111,0	–	–	–
Ag/СТАБ КМЦ	–	–	62,0 120,0	–	120,0 203,0
Ag/СТАБ ПВП	72,0 138,1	–	–	102,0 188,3	–

Показано, що розмір НЧ та тип стабілізатора впливає на прояв антимікробної активності: збільшення розміру НЧ на 10 нм (10-40 нм), обумовлює збільшення МІК/МБК з 55,45/108,0 мкг/мл до 120,0/203,0 мкг/мл. За отриманими даними наносистеми з цитратом є найбільш ефективними з найнижчими показниками МІК/МБК мг/мл 55,45/108,0 мкг/мл. Вищі показники антимікробної дії систем з цитратом, на ряду з тотожністю розміру НЧ (10 нм), вірогідно обумовлено додатковим впливом присутніх в одержаних цитратних наносистемах несферичних НЧ. Відомим є факт, що гранчасті структури, такі як трикутні та усічені трикутні Ag НЧ, демонструють найвищу біоцидну дію порівняно зі сферичними.

За допомогою використання методу планування експерименту з варіюванням факторів ($d_{ср}$НЧ, нм; ζ-потенціал, мВ (тип стабілізатора), склад наносистеми, кінетичний профіль, МБК, МІК), встановлено зміні, що впливають на формування антибактеріальних властивостей плазмохімічно одержаних монометалічних наносистем. На підставі даних математичної обробки та кореляційного аналізу за показником зони затримки росту від параметрів впливу встановлено найбільш значущі фактори та побудовано регресійні моделі з урахуванням цих факторів при застосуванні наносистем срібла з органічними/неорганічними стабілізаторами (рис. 6.2).

Взаємозв'язок вище досліджуваних параметрів (розмір НЧ, потенціал, тривалість витримки зразків, МІК, МБК) з зоною затримку рості до E. coli описується моделлю лінійної регресії за наступними рівняннями (6.1-6.2):

Зона затримки росту_мм (E. coli) = 12,2874 - 0,145919* dНЧ_нм - 0,0214277*МБК100_ мкг_мл + 0,215625* t_год + 0,266655* дзета_потенціал_мВ, (R^2=99,43) (6.1)

Зона затримки росту_мм (E. coli) = 36,7586 - 2,24836*dНЧ_нм - 0,245859*МІК_мкг_мл + 0,32496*t_год + 0,53156*ζ_потенціал_мВ + 0,0221127* dНЧ_нм *МІК_ мкг_мл + 0,00135578* dНЧ_нм *tau_god - 0,0408998* dНЧ_нм * дзета_потенціал_мВ - 0,00193051*МІК_мкг_мл *tau_god + 0,00754483*МІК_мкг_мл * ζ_потенціал_мВ + 0,00264349* t_год * дзета_потенціал_мВ, (R^2=98,43) (6.2)

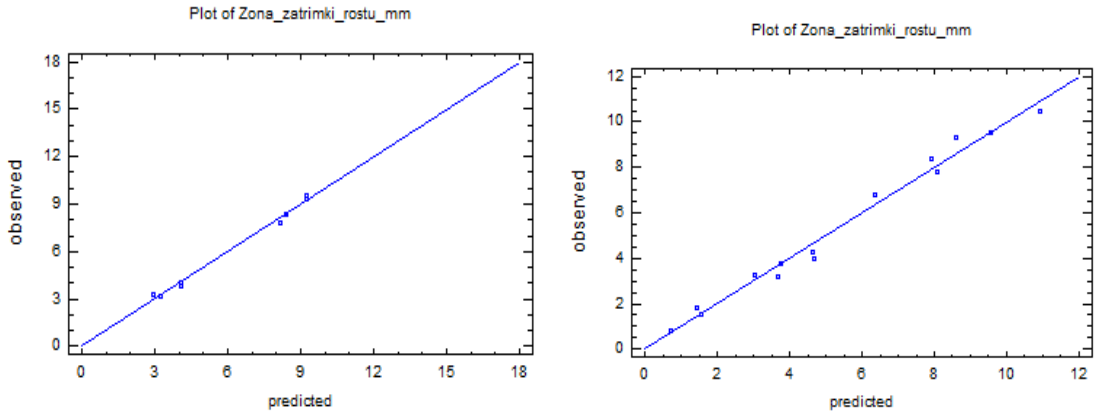


Рисунок 6.2 – Кореляція між експериментальними та розрахунковими значеннями зони затримки росту E. Coli для Ag НЧ

Взаємозв'язок вище досліджуваних параметрів (розмір НЧ, потенціал, тривалість витримки зразків, МІК, МБК) з зоною затримку рості до штаму *S. aureus* описується моделлю множинної лінійної регресії за наступними рівняннями (6.3-6.4) відповідно до рис. 6.3 :

Zona_zatrimki_rostu_mm (S. aureus) = -25,9974 + 0,39406*dsr_nm + 0,169563*MIK_mkg_ml + 0,0508922*tau_god - 0,939778*ζ_potencial_mV + 0,00365034*dsr_nm*MIK_mkg_ml + 0,000925646*dsr_nm*tau_god + 0,0162868*dsr_nm*ζ_potencial_mV - 0,000169018*MIK_mkg_ml*tau_god + 0,00953267*MIK_mkg_ml*ζ_potencial_mV - 0,00110041*tau_god*Z_potencial_mV, (R^2=98,43) (6.3)

Zona_zatrimki_rostu_mm (S. aureus) = -1333,81 + 16,0061*dsr_nm + 4,74681*MBK100_mkg_ml + 0,0670488*tau_god - 39,4821*ζ_potencial_mV + (6.4)

0,0567467*dsr_nm*MBK100_mkg_ml + 0,000211563*dsr_nm*tau_god + 0,393742*dsr_nm*ζ_potencial_mV -0,000151928*MBK100_mkg_ml*tau_god + 0,217573*MBK100_mkg_ml*ζ_potencial_mV - 0,00123409*tau_god*ζ_potencial_mV R^2=98,41

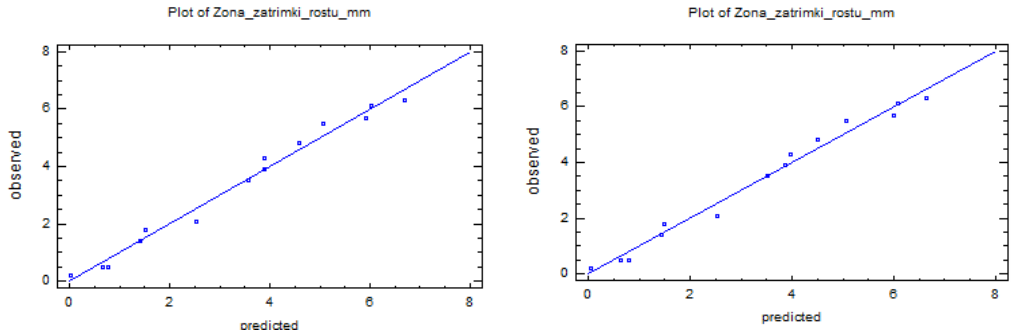


Рисунок 6.3 –Кореляція між експериментальними та розрахунковими значеннями зони затримки росту *S. aureus* для Ag НЧ

На підставі данних математичної обробки і корреляційного аналізу зони затримки росту від досліджуваних параметрів встановлено найбільше значимі фактори і побудовано регресійні моделі з урахуванням цих факторів при застсоуванні наносистем срібла з стабілізаторами «зеленого типу»-вторинні метаболіти рослинної сировини для *E. Coli* та *S. aureus* для Ag НЧ.

На підставі результатів корреляційного аналізу зони затримки росту від параметрів встановлено, что найбільше значими факторами для E. Coli і Ag НЧ є: ЗВПФ (R^2=90,69) ЗВфловон. (R^2=85,01); $д_{ср}$ (R^2=99,74); $C_{НЧ}$ (R^2=80,23). Побудовано наступні регресійні моделі з урахуванням зазначених факторів для E. Coli для Ag НЧ (6.5-6.9).

Zona_zatrimki_rostu_mm (E. Coli для Ag НЧ) = 15,3431 - 0,148357*dsr_nm - 0,0120912*ZVPFS_mg_mg_eks, R^2=99,11 (6.5)

Zona_zatrimki_rostu_mm (E. Coli для Ag НЧ) = 14,9283 - 0,142389*dsr_nm - 0,0121379*ZVFlovonoids_mg_mg_eks, R^2=99,9 (6.6)

Zona_zatrimki_rostu_mm (E. Coli для Ag НЧ) = 14,2616 - 0,132935*dsr_nm - 1,34188E-13*C_NC_ch_ml, R^2=99,9 (6.7)

$$Zona\_zatrimki\_rostu\_mm\ ((E.\ Coli\ для\ Ag\ НЧ)) = 15{,}0645 - 0{,}14436*dsr\_nm - 0{,}00879596*ZVFlovonoids\_mg\_mg\_eks - 0{,}00349735*ZVPFS\_mg\_mg\_eks \quad R^2=98{,}9 \tag{6.8}$$

$$Zona\_zatrimki\_rostu\_mm\ ((E.\ Coli\ для\ Ag\ НЧ)) = -84{,}7781 - 3{,}03364E\text{-}11*C\_NC\_ch\_ml - 4{,}67982*\zeta\_potencial\_mV + 0{,}629988*ZVFlovonoids\_mg\_mg\_eks,\ R^2=98{,}7 \tag{6.9}$$

На підставі результатів корреляційного аналізу зони затримки росту від параметрів встановлено, что найбільше значими факторами для S. aureus і Ag НЧ є: ЗВПФС (R^2=77,08); ЗВФловон. (R^2=81,45), Z_потенциал (R^2=98,61); $д_{ср}$ (R^2=77,83), $C_{НЧ}$ (R^2=98,65). Побудовано регресійні моделі з урахуванням зазначених факторів для E. Coli для Ag НЧ (6.10-6.11).

$$Zona\_zatrimki\_rostu\_mm = 0{,}796089 + 3{,}02657E\text{-}13*C\_NC\_ch\_ml - 0{,}112995*\zeta\_potencial\_mV + 0{,}00184396*ZVFlovonoids\_mg\_mg\_eks,\ R^2=100 \tag{6.10}$$

$$Zona\_zatrimki\_rostu\_mm = 10{,}112 - 0{,}108189*dsr\_nm + 0{,}179196*ZVFlovonoids\_mg\_mg\_eks - 0{,}165038*ZVPFS\_mg\_mg\_eks \quad R^2=99{,}9 \tag{6.11}$$

$$Zona\_zatrimki\_rostu\_mm = 2{,}50618 + 0{,}00634065*dsr\_nm + 8{,}69891E\text{-}13*C\_NC\_ch\_ml\ R^2=99{,}9 \tag{6.12}$$

Узагальнюючи встановлена наступна значущість факторів для прояву антибактеріальних властивостей – склад наносистеми (положення ППР) >тип стабілізатора> z-потенціал> dcpНЧ > тип МО (МІК/МБК); антиоксидантні властивості – тип стабілізатора (вторинні метаболіти рослинної сировини)> z-потенціал> ЗВПФС >; каталітичні – склад наносистеми (положення ППР)>розмір НЧ; сенсорні – ζ-потенціал> $d_{ср}$НЧ.

Було проведено мікробіологічні та токсикологічні дослідження із встановленням критерії безпеки використання колоїдного розчину НЧ срібла відповідно до ТУ У 204-44 528312-00 у «ЕКОГІНТОКС» ДП «НАУКОВИЙ ЦЕНТР ПРЕВЕНТИВНОЇ ТОКСИКОЛОГІЇ, ХАРЧОВОЇ ТА ХІМІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ІМЕНІ АКАДЕМІКА Л.І.МЕДВЕДЯ МОЗ України». Результати експертизи та їх детальний опис наведено в Додатоку В.

Результати антимікробної дії до різних типів МО (*C. Albicans та E. Coli*) свідчать про виражену антимікробну дію наносистем срібла. Також продемонстровано результати токсикологічних досліджень, що свідчать про безпечність для застосування наносистем срібла (не токсичні).

Для становлення ефективності одержаних наносистем срібла як допуючої складової матеріалів-носіїв було проведено комплекс дослідження щодо визначення антимікробних властивостей плазмохімічно одержаних НЧ імпергованих у склад різних матеріалів-носіїв: сорбентів, фільтрів, альгінатних гранул, паперу, фотокаталізаторів тощо. В рамках науково-дрслідної роботи 2016-2018 рр. «Розробка комплексних заходів по очищенню та знезараженню питної води» № д.р 0116U006895 було проведено комплекс досліджень щодо одержання наноструктурованих сорбентів, модифікованих плазмохімічно одержаними наночастками срібла [510]. Встановлено умови одержання ефективного сорбенту на основі цирконію та алюмінію оксигідроксидів з домішками плазмохімічно одержаної наносистеми срібла (Ag НЧ/$_{AlgNa}$) Ag^+/Ag^0: вихідні солі металів хлориди з $n_{Zr}:n_{Al} = 1:3$; джерело срібла – золь Ag^0- AlgNa, $C(Ag^0)$=0,5 г/л, C(AlgNa)=5 г/л, тривалість плазмохімічної обробки 5 хв., мольна частка Ag^+/Ag^0 в кінцевому продукті 0,125 мол.%. Використання в якості вихідних солей металів хлоридів дозволяє уникнути розчинення наночасток срібла. Одержаний сорбент характеризуються розвиненою мезопоруватою структурою (питома поверхня 322 $м^2$/г, діаметр пор 5,3 нм) та міцністю гранул в 15,7 МПа [510].

Для встановлення ефективності сорбентів для очищення та знезараження води були проведені дослідження процесу сорбції домішок різного характеру з реальних зразків криничної води, яку використовують в якості джерела питної води (табл. 6.4). Порівняльний аналіз якості води до та після використання сорбенту свідчить про його ефективність для очищення криничною води з метою зниження її загальної жорсткості та вмісту іонів марганцю з одночасним зниженням загального вмісту мезофільних аеробних та факультативно анаеробних мікроорганізмів та грам негативних бактерій.

При цьому концентрація іонів арґентуму відповідає вимогам ВОЗ. Додатково були проведені дослідження концентрації іонів арґентуму в воді після очищення, бо за вимогами ВОЗ рівень забруднення арґентумом в питній воді не повинен перевищувати 50 мкг/л та 100 мкг/л «в особливих ситуаціях», коли солі арґентуму використовуються для підтримки бактеріологічної якості питної води.

Таблиця 6.4 – Результати досліджень по очищенню криничної води розробленими сорбентами на основі цирконію та алюмінію оксигідроксидів з домішками Ag^+/Ag^0 (Ag НЧ/AlgNa)

Показники	До очистки	Після очистки			Норми СанПіН 2.2.4-171-10
		Zr-Al	Zr-Al-Ag^0	Zr-Al-Ag^+	
Загальне мікробне число (ЗМЧ), КУО/$см^3$	130	92	37	59	≤100
Загальні коліформи (ЗКФ), КУО/$см^3$	8,0	3,0	0	0	0
Марганець, мг/л	0,067	0,05	<0,005	0,02	≤ 0,05
Сухий залишок, мг/л	1324	922	897	913	≤ 1000
Ag^+ мкг/л	0	0	0,15	0,18	50
pH	7,4	7,66	7,54	7,71	6,5-8,5

Примітка – маса наважки сорбенту ms=1,5 г, об’єм води 0,5 л, температура T=293±2 К, тривалість – 3 години.

Таким чином, гранулюваний матеріал на основі цирконію та алюмінію оксигідроксидів з домішками плазмохімічно синтезованих наночасток срібла демонструє позитивні результати комплексної очистки підземних та поверхневих вод від іонів важких металів, полівалентних аніонів, вірусів та мікроорганізмів за рахунок наявності двох різноспрямованих активних компонентів (метал оксигідроксид/наночастки Ag^0). Також ефективність застосування колоїдних розчинів НЧ срібла для знезараження децентралізованих джерел водопостачання підтверджена результатами санітарно-мікробілогічних досліджень Бактеріологічною лабораторією відділу досліджень біологічних факторів.

Другим досліджуваним типом композитного матеріалу були альгінатні гранули з введеними у склад наночастинками срібла. Одержані наносистеми срібла було інкапсульовано в альгінатні гранули [413]. Виконано характеристику одержаних композитних матеріалів та контрольних зразків без НЧ та з їх використанням [413]. Відомо, що за відсутності спалаху бактерій у поверхневій або річковій воді, звичайний аналіз кількості бактерій коливається між 103–250 КУО/100 мл. Було досліджено кількісну характеристику антимікробної активності одержаних композитів на модельних зразках дистильованої води з грам негативним типом МО *E. coli(-)* з концентрацією 200-1000 КФО/100 мл при різній кількості одержаного композитного матеріалу в системі знезараження 2-10 г/л. Одержані результати наведено на рис. 6.4.

Видно, що збільшення кількості композитного матеріалу з 2 г/л до 10 г/л пришвидшує інактивацію *E. coli(-)*, проте навіть при мінімальній кількості композитного матеріалу спостерігається високий (~100%) показник антимікробної дії. При початковій концентрації бактерій 200 КОЕ/100мл достатнім є 70-120 хв. контакту при застосуванні композиту 2 г/л (рис. 6.2 а), а при 10 г/л цей час можна скоротити в рази (до 30 хв.) для знезараження МО (200 КОЕ/100мл). Закономірним є збільшення часу контакту зі збільшенням КОЕ/100мл. Дослідження впливу типу стабілізатора НЧ на прояв антимікробної активності у складі композитного матеріалу для двох різних штамів узгоджується з попередньо одержаними дослідженнями. Відтак грам-негативні МО більш чутливі до дії НЧ. Тип стабілізатора впливає на величину значення антимікробної активності, проте в композитних матеріалах не має вираженого характеру (рис. 6.2 г) у порівнянні із дослідженнями колоїдних розчинів наночастинок срібла. *Повторне використання одержаних композитів для пригнічення росту бактерій (E. Coli (-), Salmonella typhi (S. typhi) (-))* вивчали протягом чотирьох послідовних циклів рис. 6.4 (д-е). Отримані результати показали, що одержаний матеріал здатний ефективно пригнічувати ріст МО протягом 3 циклів (>50% інгібування).

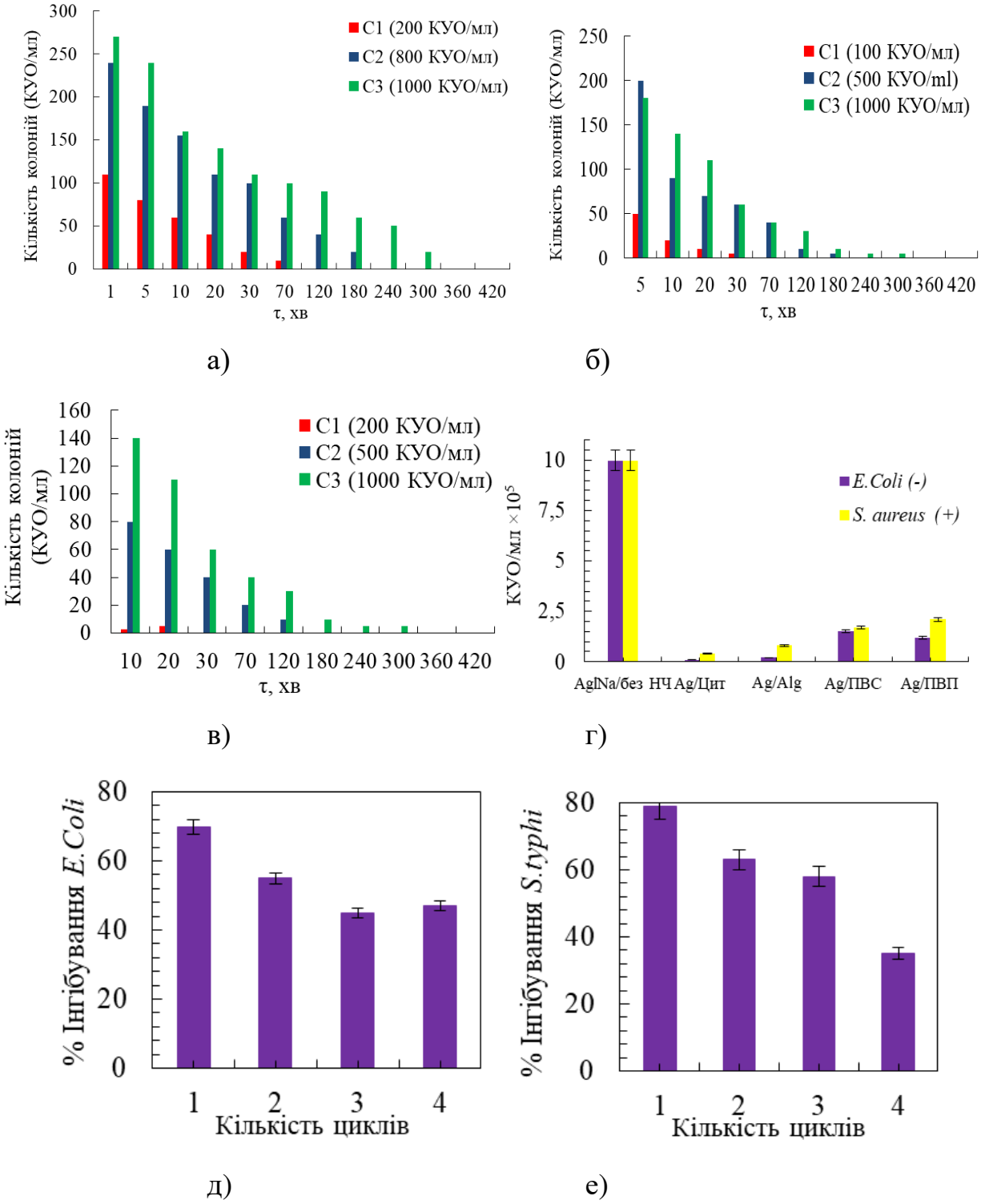
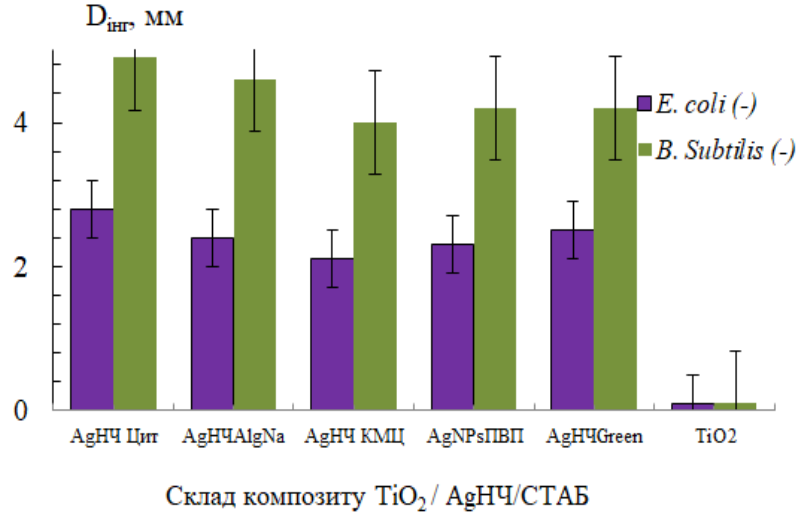


Рисунок 6.4 – Залежність антимікробної активності композиту при різній кількості у воді КУО (200-100 КУО/100 мл) до *E. Coli* (-) та наважки композиту 2,0 (а), 5,0 (б) 10 г/л (в); дослідження ефективності полімерних композитів у циклах до різних штамів *E. Coli* (-) (д) *Salmonella typhi* (S. typhi) (е) (-)

Третім досліджуваним типом композитного матеріалу були метал-напівпроводникові композити (TiO_2/AgНЧ), одержані шляхом плазмохімічного осадження НЧ на поверхню оксиду титану (розділі 3). На рис. 6.5 наведено результати антимікробної дії одержаного композитного матеріалу.



Вид бактерії	Зона інгібування (мм)		
	Без модифікування	24 години	48 годин
E. coli (-)	-	2,1 ± 0,1	2,4 ± 0,1
B. subtilis (-)	-	3,9 ± 0,1	4,6 ± 0,1

Рисунок 6.5 – Данні кінетичного профілю зони інгібування TiO_2/AgНЧ/$_{AlgNa}$ до *E. Coli (-)* та *B. Subtilis (-)* (а) та залежність зони інгібування при застосуванні TiO_2/AgНЧ/СТАБ з різними типами стабілізаторів (б)

Отримані результати підтверджують, закономірну відсутність антимікробної дії не модифікованого оксид титану та наявність такої для модифікованих зразків. Інгібуючу дію до грам негативних МО плазмохімічно одержаного композиту $TiO_2/Ag_{НЧ}$ на ріст бактерій спостерігали за кінетичним профілем (24-48 год.). Закономірним є збільшення ефективності інгібуючої дії композиту із збільшенням часу інкубації до 48 год: через 24 год. – 3,9±0,1 мм (*B. subtilis*) та 2,1±0,1 мм (*E. coli*) відповідно; через 48 год. *B. subtilis* (4,6 ± 0,1 мм), тоді як помірно-хорошу активність виявлено для *E. coli* із зонами гальмування 2,4±0,1 відповідно.

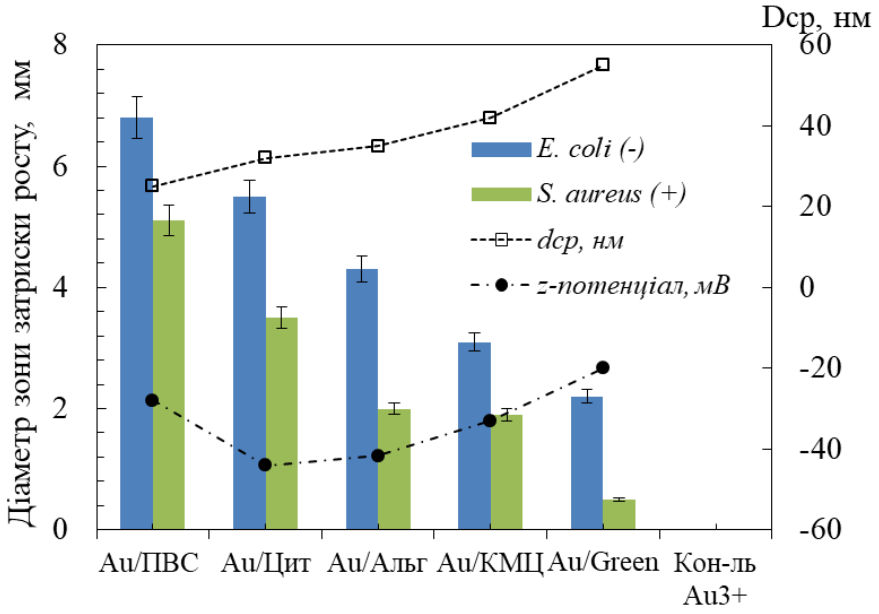
Порівняння впливу типу стабілізатора плазмохімічно синтезованих НЧ срібла у складі одержаних композитів $TiO_2/Ag_{НЧ}$ свідчить, що для прояву антимікробних показників з композитного матеріалу цей фактор вже не є значущим. З одержаних даних по показнику інгібування росту МО і приблизно однакову антимікробну дію до *B. Subtilis* (4,2 -4,5 мм) *та E. Coli* (2,0-2,2 мм).

Для штамів *E. coli(-)* та *C. Albicans* дослідження також були проведені і для пакувального матеріалу шляхом імпергування (промочування) дисків паперу. Встановлено, що перебуваючи у складі твердої матриці НЧ також проявляють виражену антибактеріальну дію.

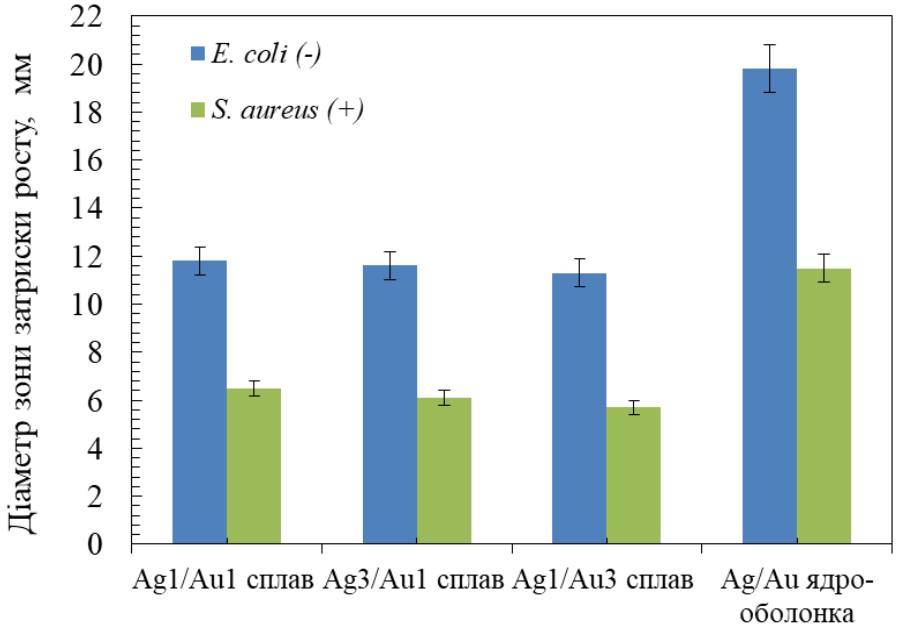
Досліджено антимікробну властивість плазмохімічно одержаних монометалічних дисперсій золота з різними типами стабілізаторів та біметалічних НЧ різного складу (ядро/оболонка, сплав) із застосуванням ряду методів. Аналогічно попереднім дослідженням грамнегативні бактерії E. coli та грампозитивні S. aureus як модельні бактерії були використані для дослідження антибактеріальної активності НЧ.

Узагальнені одержані результати представлені на рис. 6.6 та табл. 6.5. Отримані дані свідчать, що в порівнянні з монометалічними НЧС, плазмохімічно одержані монометалічні наночастинки золота проявляють значно нижчу (майже в 2 рази) антимікробну дію до досліджуваних грам позитивних та грам негативних штамів. Це є відомим фактом і описано в значній кількості літературних джерел [52, 114, 115, 140].

Загалом аналогічно монометалічним НЧС антимікробна активність наносистем золота залежність від будови клітинної стінки мікроорганізму: відтак грамнегативні МО (*E. coli*) були більш чутливим (ДЗЗР=6 см), ніж грампозитивні (*S. aureus*) (ДЗЗР=4 см). Механізм дії наночастинок золота відрізняється від наночастинок срібла. Утворення АФК і вивільнення вільних іонів не є шляхами, за допомогою яких Au НЧ вбивають бактерії.



а)



б)

Рисунок 6.6 – Залежність діаметра зони затримки росту тест культур зразків НЧ залежно складу та типу стаблізатора: а) монометалічні наночастнки золота, б) біметалічні наночастинки

Таблиця 6.5 – Антимікробні властивості наночастинок золота та біметалічних композицій (кількісні показники МІК та МБК)

Тип НЧ	Штами тест-мікроорганізмів	
	E. coli (-)	*S. aureus (+)*
	МІК, МБК,мкг/мл	МІК, МБК, мкг/мл
Au/Альг	110,33 >160-210,5	40,0 110,0
Au/Цит	100,75 >150-200,1	–
Сплав Ag- Ag (1:1)	50,75 >80-110,5	80,75 >100-150,3
Сплав Au-Ag (3:1)	70,75 >100-150,3	–
$Au_{Ядро}$/ $Ag_{оболонка}$	15,35 23,0	10,83 21,07

Примітка: 10^5 – 10^6 КУО $мл^{-1}$ початкова концентрація бактерій.

Тому більш вагомим є розмірні параметри НЧ. Спостерігається кореляція між зоною затримки росту та розміром НЧ: збільшення розміру НЧ зменшує зону затримки росту МО: МІК для НЧ золота при рівних розмірах НЧ (32-32 нм) >100,75 мкг/мл для E. coli (-), і цей показник не значно залежить від типу стабілізатора. При такій високій концентрації AuНЧ можуть безпосередньо взаємодіяти з клітинами бактерій, викликаючи руйнівні ефекти, такі як проникнення через клітинну мембрану та порушення функції клітини [180]. Відтак встановлено закономірність, що тип покриття НЧ (показник дзета потенціалу) корелює з антимікробною активністю через авзаємодію з бактеріями [104].

Для наносистем типу сплав при різному співвідношенні металів значного збільшення антимікробної також не спостерігалось (ДЗЗР=12 см до *E. coli*) в порівнянні з НЧС (ДЗЗР=11 см до E. coli).В той час як використання біметалічних сполук типу $Auя_{дро}/Ag_{оболонка}$ дає значний синергетичний ефект із значним зниженням МІК (15,35 мкг/мл) до E. Coli (-) та 10,83 (мкг/мл)

S. Aureus (+) Ag НЧ, що майже в 2-4 рази (табл. 6.5) у порівнянні з монометалічним НЧС.

Для біметаліних наночастинок типу сплав також побудовано математичну модель, яка описує залежність затримку росту штаму E. Coli і включає визначені фактори, що є визначальними для даного типу наносистем для прояву антимікробних властивостей. Взаємозв'язок параметрів (розмір НЧ, лінія ППР, МІК/МБК) з зоною затримки росту описується моделлю лінійної регресії за наступними рівняннями (6.13), рис. 6.6.

$$\text{Zona\_zatrimki\_rostu\_mm} = 8{,}20085 + 0{,}237017*\text{dsr\_nm} - 0{,}00217312*\text{SPR\_mn} - 0{,}0417683*\text{MBK\_mg\_ml}\ R^2=98{,}43 \quad (6.13)$$

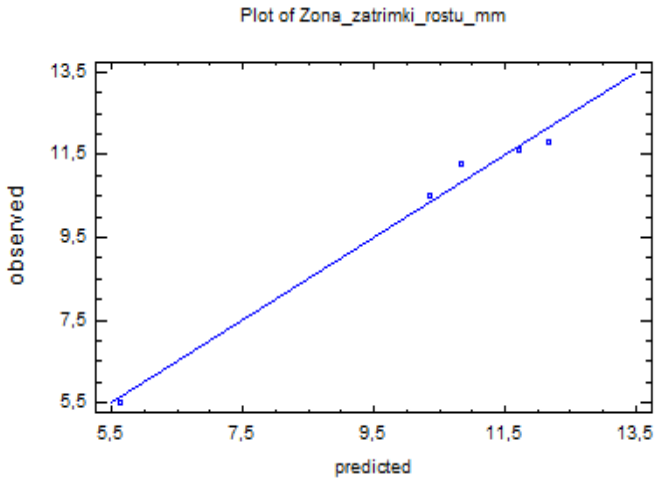


Рисунок 6.6 – Кореляція між експериментальними та розрахунковими значеннями зони затримки росту E. Coli для Ag/Au НЧ

Таким чином, комплекс проведених досліджень свідчить про значну антимікробну активність плазмохімічно одержаних наносистем срібла, золота та біметалічних композицій різного складу. Таким чином, наносистеми металів є функціональним матеріалом, що може використовуватись як знезаражувальний матеріал як самостійно, так і для модифікування поверхні/ чи введення у склад композитів для надання матеріалу – носію антимікробних властивостей.

6.2 Каталітичні властивості нанодисперсій металів

Серед ряду благородних металів наночастинки срібла (Ag та Au НЧ) є одними з найбільш широко досліджених і промислово використовуваних матеріалів каталізаторів завдяки конкурентоспроможній ціні та здатності каталізувати низку органічних і біохімічних реакцій [90], [99], [138], [150], [198]. Як свідчить аналітичний огляд, біметалічні НЧ проявляють вищі каталітичні властивості у різних реакціях в порівнянні з монометалічними наносистемами. Як і у випадку прояву антимікробної активності на каталітичні властивості наносистем впливають фізико-хімічні характеристики наносистем та тип стабілізатора, що використовується.

В цьому підрозділі будо досліджено каталітичні властивості монометалічних та біметалічних наносистем, одержаних плазмохімічним способом із застосуванням різних типів стабілізаторів [512, 514, 515].

6.2.1 Застосування нанодисперсій металів у каталітичному відновленні нітрофенолів борогідридом натрію

Органічні сполуки, особливо нітроароматичні широко використовуються при одержанні різних лікарських засобів, пестицидів, фітохімікатів, синтетичних барвників та різної фармацевтичної сировини. Тому аналітики зазначають, що одним із перспективних сфер практичного застосування НЧ дорогоцінних металів для каталітичного гідрування нітрофенолів є фармацевтичні виробництва [118, 150, 252, 333-337].

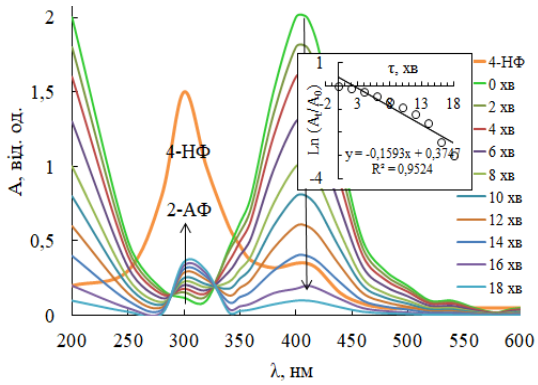
Амінофеноли є важливими сполуками для синтезу ряду жарознижуючих та знеболюючих препаратів, таких як парацетамол, фенацетин та ацетанілід і його одержання є важливим для фармації.

Наразі літературні огляди свідчать про канцерогенний та мутагенний потенціал цих сполук; органічні нітроароматичні сполуки викликають шкідливий вплив на життя людини. Нітроароматичні речовини також токсичні для водних організмів, рослин та бактерій при потраплянні у водні середовища [118, 150, 252, 333-337].

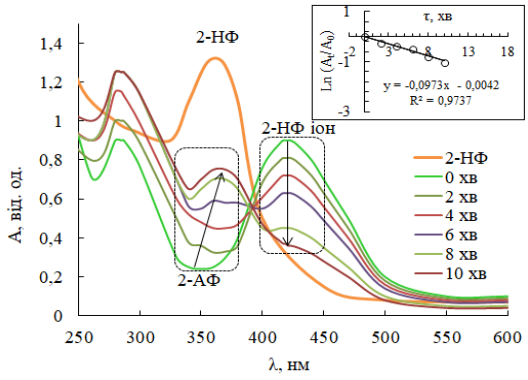
Загалом, як свідчить аналіз літературних джерел [118, 150, 252, 333-337], відновлення 4-нітрофенолу до 4-амінофенолу борогідридом є однією з передових модельних каталітичних реакцій, оскільки вона дозволяє прямо оцінювати каталізатори, використовуючи кінетичні параметри, отримані в результаті спектроскопічного моніторингу водного розчину в реальному часі.

Кінетику розкладення фенолів (4-нітрофенолу (4-НФ) та 2-нітрофенолу (2-НФ)) до 4-амінофенолу (4,2-АФ) у присутності НЧ, як каталізатора процесу, було досліджено з використанням УФ-спектроскопії (рис. 6.7). Водні розчини 4-НФ та 2-НФ характеризуються наявністю піків в УФ-зоні спектра при ~317 нм та ~365 нм, відповідно.При додаванні до 4-НФ та 2-НФ водного розчину борогідриду натрію $NaBH_4$ пік оптичної густини у розчинів зміщувався до ~400-415нм, що вказує на утворення нітрофенолят-іону ($C_6H_4NO_3^-$). Цей пік залишався стабільним і не змінювався при зберіганні розчину протягом понад 7 днів, що свідчить про те, що відновлення нітросполук 4-НФ та 2-НФ не відбувається без каталізатора, оскільки и негативно заряджені $4НФ^-$ і BH_4 - взаємно відштовхуються, хоча реакція є термодинамічно можливою [118, 150, 252, 333-337].

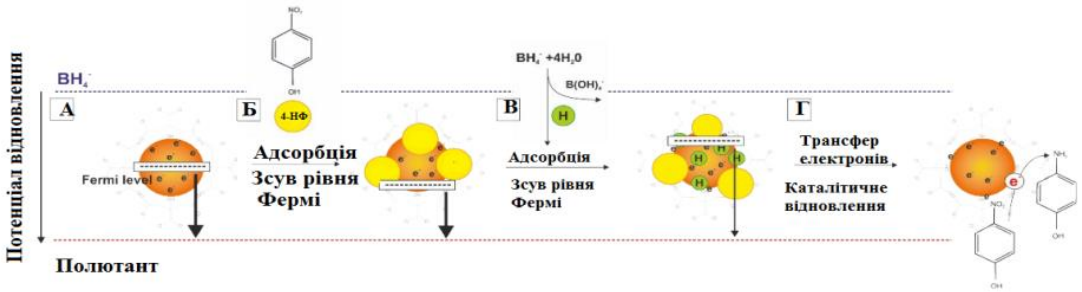
Після додавання до одержаних розчинів дисперсій срібла борогідрид (BH_4^-)іон та 4-нітрофенолат ($C_6H_4NO_3^-$) іон адсорбуються на поверхні каталізатора для переносу електрона в результаті чого спостерігається поступове зменшення інтенсивності піку поглинання, що свідчить про відновлення фенолів. Одночасно на спектрах видно формування нового піку поглинання при 297–317 нм і поступово його інтенсивність збільшувалась. Новий пік є типовим піком поглинанням 4-амінофенолу та 2-амінофенолу [506].



а)



б)



в)

Рисунок 6.7 – Типові спектри каталітичного розкладання 4-нітрофенолу Лінійна кореляція ln (A_t/A_0 (а) та 2-нітрофенолу (б) в присутності НЧС та борогідриду, (в) схематичне зображення механізму каталітичного відновлення полютантів НЧ металів у присутності BH_4^- та зміни рівня Фермі МНЧ під час процесу

Додатково підтверджують, що продуктом розкладу 4-НФ є 4-АФ дані рідинної хроматографії. Таким чином, отримані результати дали підстави вважати, що каталітичне відновлення 4-нітрофенолу та 2-нітрофенолу до 2-амінофенолу було можливим із застосуванням синтезованих НЧС. Більш того, у спектрах, де всі спектри перетинаються, можна було спостерігати єдину точку перетину. Це вказувало на те, що при каталітичному відновленні 4-НФ та 2-НФ формувався лише один продукт 2-АФ. Наразі достовірно встановлено, що каталітичне відновлення органічних сполук (фенолів, барвників тощо) за допомогою $NaBH_4$ - це процес, в якому метал виконує основну роль, діючи як електронна релейна система, переносячи електрони від донора (BH_4^-) до акцептора (полютант) (рис. 6.7). Іони BH_4^- адсорбуються і реагують з поверхнею металу, створюючи тим самим активні гідриди металів на їх

поверхні. Водночас полютант також адсорбується на поверхні металевих НЧ. Потім між полютантом та BH_4^- відбувається перенесення електрона через поверхню частинок. Після отримання електронів молекули полютанта відновлюються до відповідних продуктів реакції та відбувається десорбція продуктів відновлення з поверхні та їх дифузію від поверхні каталізатора. Якщо процеси дифузії, адсорбції та десорбції є оборотними та швидкими, тоді відновлення молекули 4-нітрофенолу стає етапом, що визначає швидкість процесу.

Враховуючи вище зазначене, гетерогенну каталітичну реакцію можна загалом описати кінетичною моделлю за механізмом Ленгмюра-Хіншельвуда, де каталітичне відновлення відбувається на поверхні НЧ [531-535]:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{dC_B}{dt} = \frac{kK_AK_BC_AC_B}{(1 + K_AC_A + K_BC_B)^2}S^2 \qquad (6.14)$$

де k - константа швидкості реакції,

S - поверхня каталізатора,

K_A і K_B - коефіцієнти адсорбції,

C_A і C_B - концентрації реагентів у реакційній суміші (індекс "A" належить 4-нітрофенолу, Індекс “B” належить $NaBH_4$).

Через дуже низьку концентрацію 4-нітрофенолу порівняно з боргідридом натрію ($K_AC_A \ll K_BC_B$), можна спростити кінетичне рівняння (6.14) до наступного виду (6.15). Підстановка всіх констант, крім C_A, на загальної постійної k_{app} (Л-Х) призводить до відомого кінетичного рівняння першого порядку відповідно до рівняння (6.16).

$$v = \frac{kK_AK_BC_AC_B}{(1 + K_BC_B)^2}S^2 \qquad (6.15)$$

$$v = k_{app(\text{Л-Х})}C_A \qquad (6.16)$$

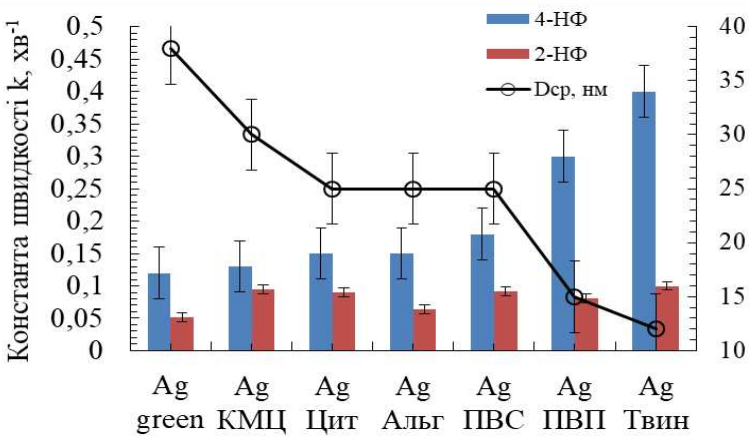
Враховуючи вище зазначене, відновлення 4-, 2- нітрофенолу можна оцінити як відносну зміну абсорбції/ оптичної густини ($K = \ln A/A_0 = \ln$, де A і A_0 - пік поглинання 4 та 2-НФ при 400 нм та 417 нм, відповідно в даний момент часу t і початковий час (t = 0); K - постійна швидкості). На рис. 6.7 (вставка) наведено лінійні кореляції каталітичного розкладання.

Сучасна література описує модель каталітичної реакції, при якій 4-нітрофенол відновлюється до 4-амінофенолу борогідридом у присутності нанометалів з різними типами стабілізаторів неоднозначно [507]. Різні дослідження показали, що різні типи стабілізаторів можуть збільшувати, зменшувати і по суті не мати впливу на константу швидкості процесу. І наразі фундаментальні дослідження каталізу 4-нітрофенолу необхідно здійснювати із урахуванням впливу стабілізатора наноструктури.

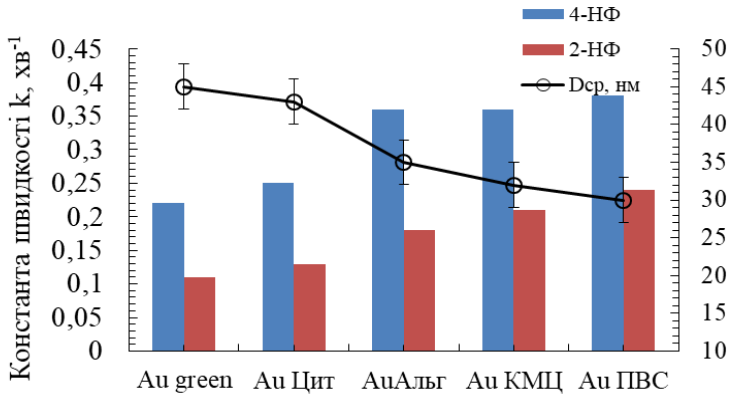
Враховуючи вище зазначене, комплекс досліджень було проведено при відновленні нітрофенолів із використанням різних видів стабілізованих систем НЧ біметалічних та поліметалічних наноструктур. Узагальнені результати представлено на рис. 6.8.

Було виявлено, що параметр каталітичної активності за константою швидкості розкладання нітрофенолів має наступну тенденцію: k (Au/Ag НЧ $_{\text{ядра-оболонки}}$) > k (НЧ Au/Ag сплаву) > k (НЧ Au) > k (НЧ Ag). Одержані результати є закономірними, оскільки відомо, що нанозолото проявляє більші каталітичні властивості ніж нанострібло. В той час як бінарні системи демонструють синергетичний ефект і найкращі каталітичні властивості щодо розкладання нітрофенолу (~1,4 хв$^{-1}$). Також закономірним і добре відомою з літературних джерел є більша швидкість розкладання 4-НФ у порівнянні з 2-НФ, що загалом було підтверджено отриманими експериментальними даними.

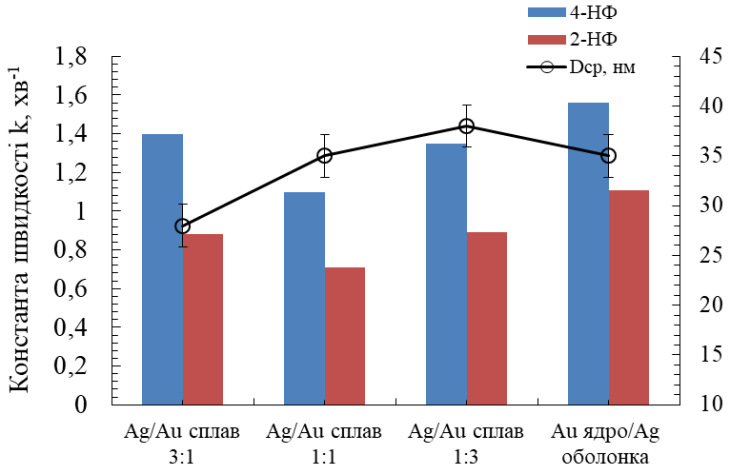
Одержані дані свідчать про закономірність відмінності одержаних значень константи швидкості процесу при використанні НЧ з різними видами стабілізаторами від розміру НЧ в в системі. Різниця в одержаних значеннях констант процесу обумовлено різницею середніх розмірів НЧС, а найголовніше розподіленням наночастинок в дисперсних системах.



а)



б)



в)

Рисунок 6.8 – Константи швидкості розкладання нітрофенолів для дисперсій срібла (а), золота (б), біметалічних сполук (в) з різними стабілізаторами та біметалічних сполук складу сплав та ядро/оболонка

Відтак з ряду робіт [118, 150, 252, 333-337] відомо, що збільшення розміру частинок від 9 до 14 нм зменшує константу швидкості подібних процесів каталітичного розкладення фенолів з 0,05 $сек^{-1}$ до 0,00021 $сек^{-1}$. Така залежність, ще раз підтверджує що процес проходить відповідно до моделі Х-Л і іони борогідридів адсорбуються на поверхні наночастинок, віддаючи їм електрони. У той же час молекули 4,2-НФ, які адсорбуються на поверхні AgНЧ, втрачають електрони в тій же пропорції. Після відновлення продукт реакції, 4-АФ, десорбується з поверхні срібла [118, 150, 252, 333-337]. В роботі [336] авторів тако ж показано, що вид стабілізатору не суттєво впливає на константу швидкості процесу, а більш вагомий внесок належить наявність чи відсутність розчиненого кисню.

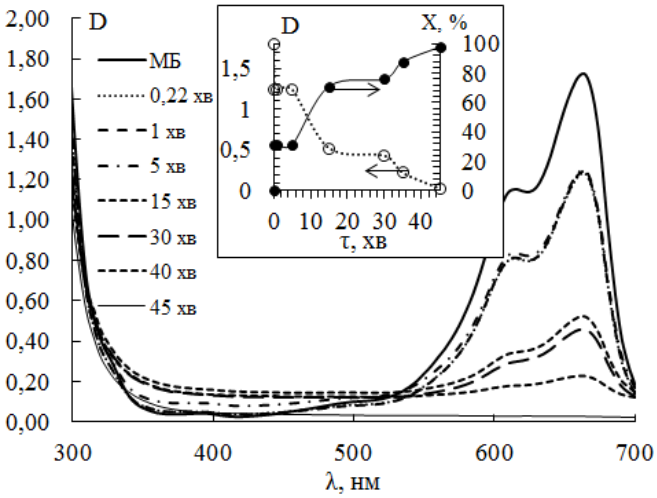
Вплив композиції на високу каталітичну активність досліджених біметалевих НЧ Au/Ag у відновленні фенолів можна пояснити сукупністю наступних факторів: структурний ефект — різні металеві види на поверхні НЧ збираються в певних конфігураціях, що забезпечує умови для адсорбції молекул реагентів і прискорення каталітичної дії, [46,47]; синергічного електронного ефекту, що діє на межі розділу двох металів через нерівномірний розподіл електронів як наслідок електронної взаємодії між 2 різними металами, електронегативність Au (2,54) і Ag (1,93), створює «багаті» та «бідні» на електрони області. Це робить біметалічні системи більш активними, ніж окремі монометалічні наночастинки, тому що підкладка, що має високу електронну щільність, надає перевагу ділянкам з дефіцитом електронів. Отже, біметалізація призводить до більш високого поглинання та посиленого перенесення електронів між молекулами реагентів, сприяючи кращім каталітичним характеристикам [531-535]. Крім того, у випадку біметалічних систем припускають, що незначний домінуючий каталітичний потенціал ядра-оболонки, ніж структура сплаву, пов’язаний із більшим стисненням гратки НЧ сплаву Au/Ag, що спричиняє глибший центр d-зони, таким чином послаблюючи взаємодію з адсорбатами та зменшуючи каталітичний потенціал.

6.2.2 Застосування нанодисперсій металів у каталітичному відновленні барвників борогідридом борогідридом натрію

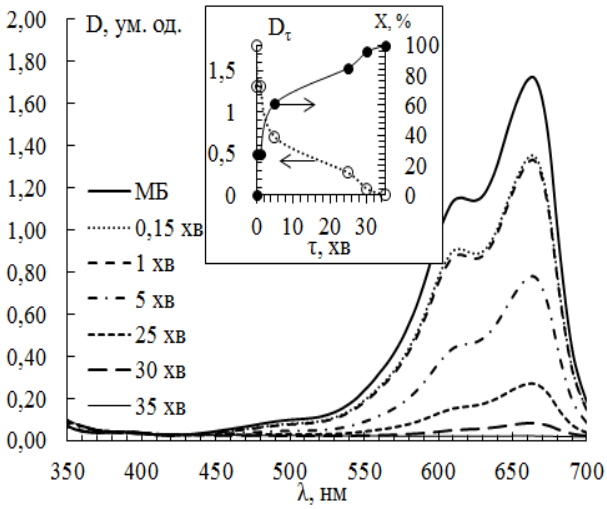
Барвники зазвичай використовуються в різних галузях виробництв, а саме текстильній, харчовій, фармацевтичній тощо. Органічні синтетичні барвники в основному не розкладаються через свою хімічну структуру і тому знайшли своє застосування і в ряді біологічних цілей: для лікування інфекцій сечовивідних шляхів, як індикатор діагностики ракових та нормальних тканин, при профілактичному лікуванні хвороби Альцгеймера тощо. Азобарвники серед загального переліку - це найбільша група органічних барвників. Азосполуки добре відомі своїми науковими та технологічними застосуваннями (лазерні барвники, фотоніка, протидіабетичні, антибактеріальні та протипухлинні засоби). Наявність азотного майданчика та складна ароматична структура роблять азобарвники стабільними. Аналіз літературних даних [99, 150, 333, 423, 428] свідчить про актуальність дослідження каталітичної дії НЧ для розкладання барвників. Завдяки більшій площі поверхні та характерному ППР металеві наночастинки діють як активний каталізатор для видалення органічних барвників.

Досліджено каталітичні властивості синтезованих дисперсій срібла, стабілізованих різними стабілізаторами на ефективність розкладання модельних барвників катіонного типу (МБ) та аніонного типу (МО) (рис. 6.9-6.11).

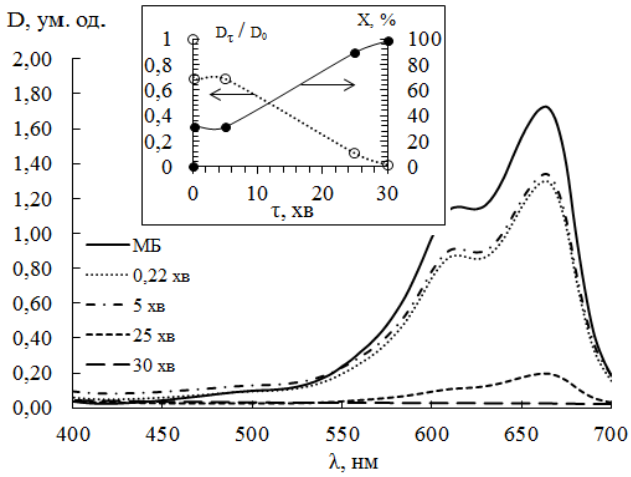
На рис. 6.9 наведено типові спектри розкладання барвника МС при використанні в якості каталізатора зразків плазмохімічно одержаного наносрібла Ag/Альгінат. На рис. 6.10 наведено типові спектри розкладання барвника МС при використанні в якості каталізатора зразків плазмохімічно одержаного наносрібла Ag/Цит та Ag/КМЦ.



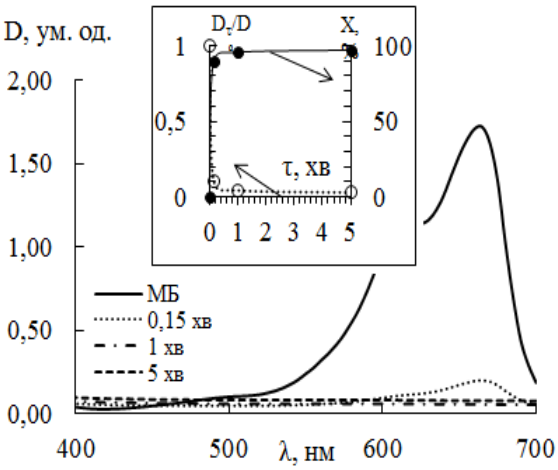
а)



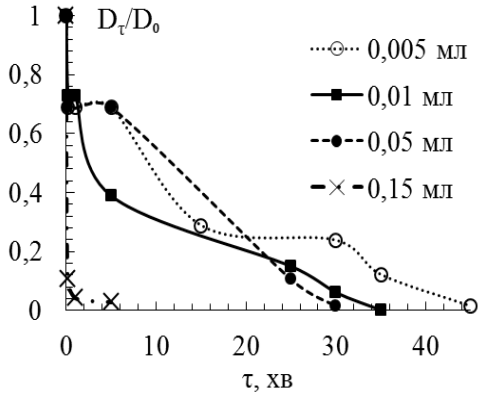
б)

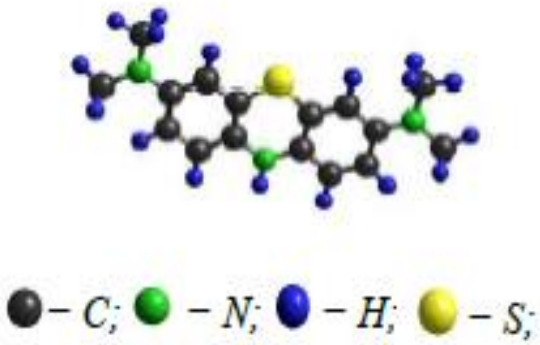


в)



г)

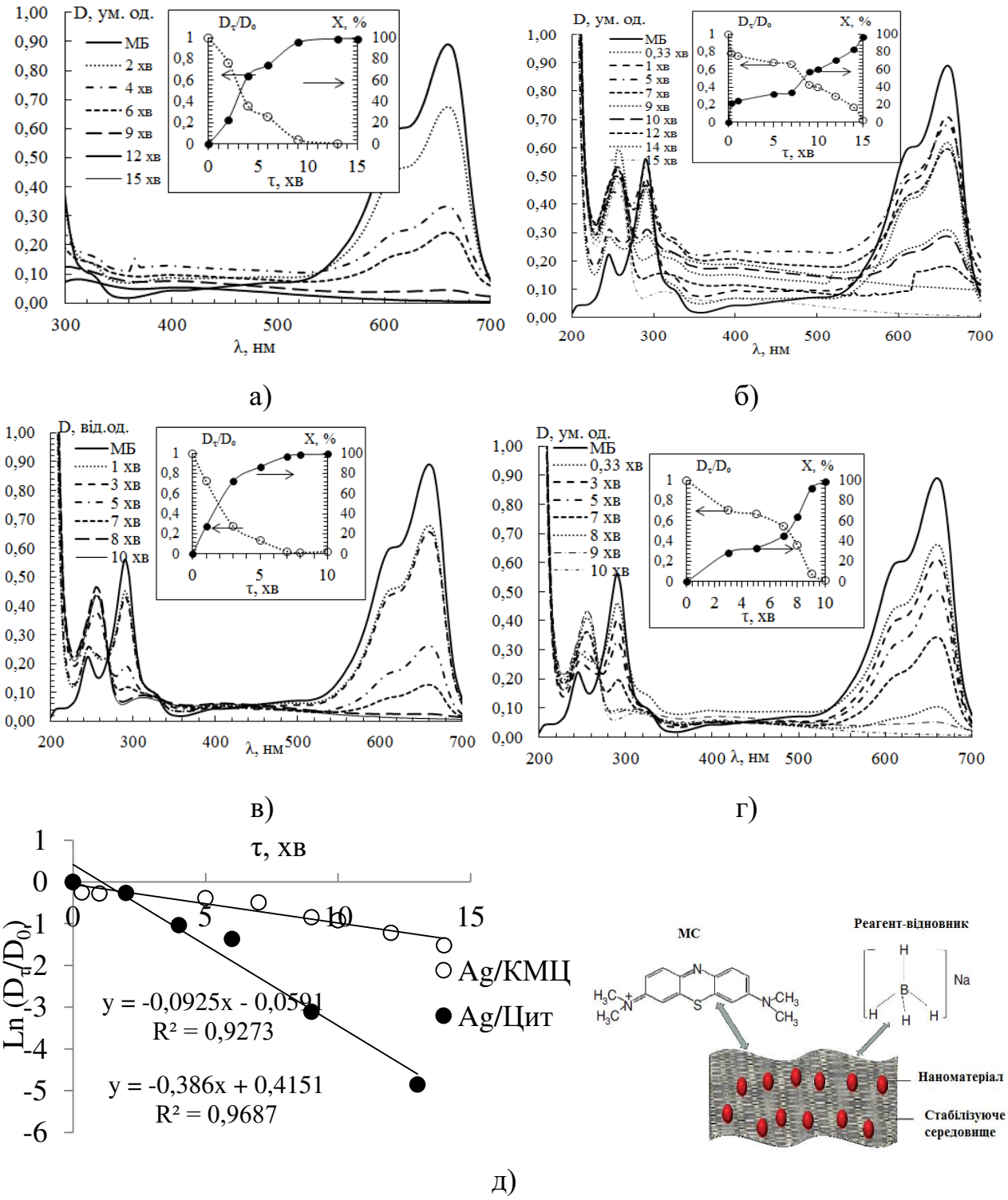




д)

Ag/Альг 0,005 мл (а), 0,01 (б) мл, 0,05 мл (в) 0,05 мл, (в) 0,15 мл (С МБ=)

Рисунок 6.9 – Залежність зміни спектрів МБ від тривалості каталізу в присутності зразків наносрібла Ag/Альг (а-г) та узагальнені дані (г)



(а, б) Ag/Цит 0,05 мл та 0,075 мл; (в, г) Ag/КМЦ 0,05 мл та 0,075 мл.

Рисунок 6.10 – Зміна спектри МБ в присутності зразків наносрібла (а-г) та залежність ln $D\tau/D_0$ (а), (в)

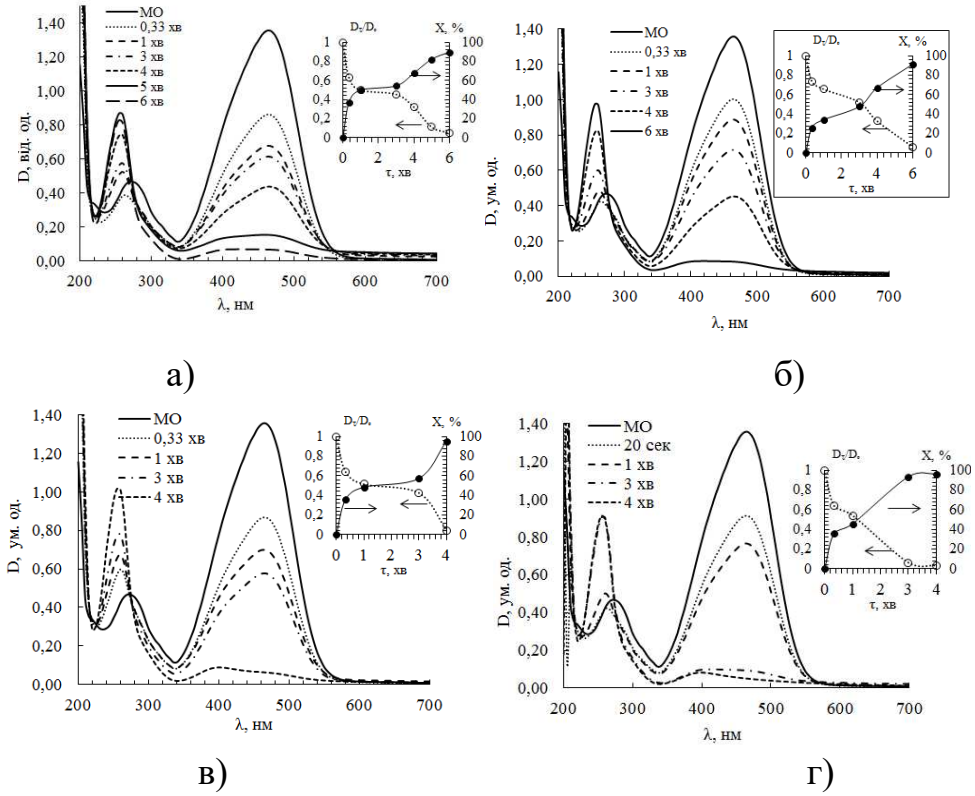


Рисунок 6.11 – Залежність зміни спектрів МО в присутності зразків наносрібла Ag/Цит 0,05 мл (а) та Ag/КМЦ 0,05 мл (б), 0,075 мл (в), 0,1 (г) мл

Із спектрів видно, що після додавання НЧС до водного розчину МС/борогідрат на спектрах спостерігається поступове зниження інтенсивності оптичної густини при характерній для МБ довжині хвилі (λ=664 нм).

Також, збільшення вихідної концентрації НЧС зменшує тривалість процесу деградації МС. Відтак досягти майже повної мінералізації (98-99%) вдається через 30-45 хв при 0,005-0,05 мл нанокаталізатора. Слід зазначити, що інтенсивність (ступінь) розкладання МБ для зразків Ag/Цит та Ag/КМЦ в досліджуваний термін часу (від 0,33 хв до 15 хв) відрізнявся, що за літературними даними [99, 150, 333, 423, 428] обумовлено, хоч і незначною, проте різницею розмірів НЧ в синтезованих зразках. Однак в обох випадках через 15 хвилин здійснення процесу ступінь розкладання МБ є приблизно однаковою і становить ~ 98-99%. Збільшення кількості каталізатора з 0,05 мл до 0,075-0,1 мл (рис. 6.10 в-г) при збереженні умов дослідження дозволяє пришвидшити мінералізацію барвника і відповідні значення 98-99% деградації можна досягти за 10 хв процесу, що є загалом закономірним.

Лінійні кореляції каталітичного розкладання барвника та розраховане значення константи швидкості (0,092 $хв^{-1}$ та 0,38 $хв^{-1}$) свідчить про відмінність швидкості процесу залежно від зразка (типу стабілізатора/дисперсногоскладу). Слід зазначити, що важливим є спостереження формування нових піків в області λ=250 нм, що свідчить про те, що процес знебарвлення барвника здебільшого відбувався не через поверхневу адсорбцію, а шляхом деградації МБ.

Із спекрів видно, що аналогічно МБ додавання НЧС до водного розчину системи – барвник (МО)/борогідрат сприяє інтенсивному зниженню інтенсивності оптичної густини при λ=464 нм. Таким чином Ag НЧ обумовлюють каталітичне відновлення МО та ймовірне розщеплення азозв'язку (–N═N–), присутнього в хімічній структурі МО, і таким чином знебарвлюють розчин МО. Крім того, поява нового піку поглинання при 252 нм за час реакції демонструє утворення нових ароматичних сполук (похідні гідразину). Слід зазаначити, що значення деградації МО для Ag/Цит та Ag/КМЦ в досліджуваний період (від. 0,33 хв до 6 хв) відрізнявся, що обумовлено хоч і незначною, проте різницею, розміру НЧ в синтезованих зразках та типом стабілізатора. Однак в обох випадках ступінь розкладання МО через 6 хвилин є приблизно однаковою і становить порядка 90-92%. Дослідження літератури показало, що більшість вчених повідомляє про використання типової моделі Ленгмюра – Хіншельвуда для відновлення МБ. Відповідно до цього механізму, як субстрат (МБ), так і відновник поглинаються на місцях прикріплення на поверхні НЧ. Ця адсорбція має швидкий і оборотний характер. НЧ діють як центр ретрансляції електронів між адсорбованими молекулами. У разі, якщо $NaBH_4$ діє як відновник у водному середовищі, адсорбовані іони боргідриду (BH_4^{-1}) також виділяють водень на його поверхні, що також загалом допомагає в адсорбції субстрату шляхом утворення комплексів каталізатор-Н. Крім фізичної адсорбції, водневий зв'язок також грає важливу роль у приєднанні молекул МБ до поверхні НЧ. Після адсорбції молекули субстрату взаємодіють з адсорбованими молекулами відновника на поверхні НЧ.

Продукт, що утворюється десорбує з поверхні НЧ і дифундує від поверхні до основного середовища. Таким чином, нанокаталітична система є необхідністю для здійснення відновлення МБ оскільки вона долає кінетичний бар'єр і каталізує реакцію полегшуючи перенесення електронів між відновником (донор) і МБ (акцептор) в результаті чого МБ перетворюється на ЛКМ. Цикл знову триває після «евакуація активних» ділянок шляхом десорбції продуктів. Враховуючи механізм дії вирішальним фактором окрім першочергово розміру НЧ є тип (структура) стабілізатора, що відіграє роль бар'єру і визначає швидкість проникнення та вивільнення реактанів (продуктів). Вплив цього явища згадується в лідературі [99, 150, 333, 423, 428] і показано, що швидкість реакції може зменшуватись до 20 разів. Аналіз одержаних данних свідчить, що показник константи швидкості залежить від розгалуженочті функціональних груп стабілізатора та вірогідно від розміру утворюваної дисперсної системи. Тому, аналогічний комплекс досліджень було проведено при використанні інших одержаних дисперсних систем з різними типами стабілізаторів та різної конфігурації наносистм монометалічні або сплав/ядро оболонка. Результати наведено на рис. 6.12. загальним є встановлений факт вищої каталітичної активності біметалічних наносистем в порівнянні з монометалічними при загальному збереженні розміру сплавів незмінними. НЧ зі сплаву Au-Ag виявили покращену фотокаталітичну активність зі збільшенням вмісту Au. Крім того, це вказує на вплив складу сплаву та свідчить, що склад сплаву має більш значний вплив на їх фотокаталітичну активність порівняно з розміром частинок.

Загалом, можна зробити висновок, що різниця розмірів наночастинок сплаву Au1Ag3 і Au3Ag1 недостатня, щоб призвести до будь-якої очевидної зміни фотокаталітичної активності. Тому можна підсумувати, що фотокаталітична активність НЧ сплаву Au–Ag посилюється зі збільшенням молярної частки Au в НЧ сплаву Au–Ag. Таким чином комплекс одержаних данних свідчить про викокі показники каталітичної активності плазмохімічно одержаних монометалічних та біметалічних наноситем різної конфігурації.

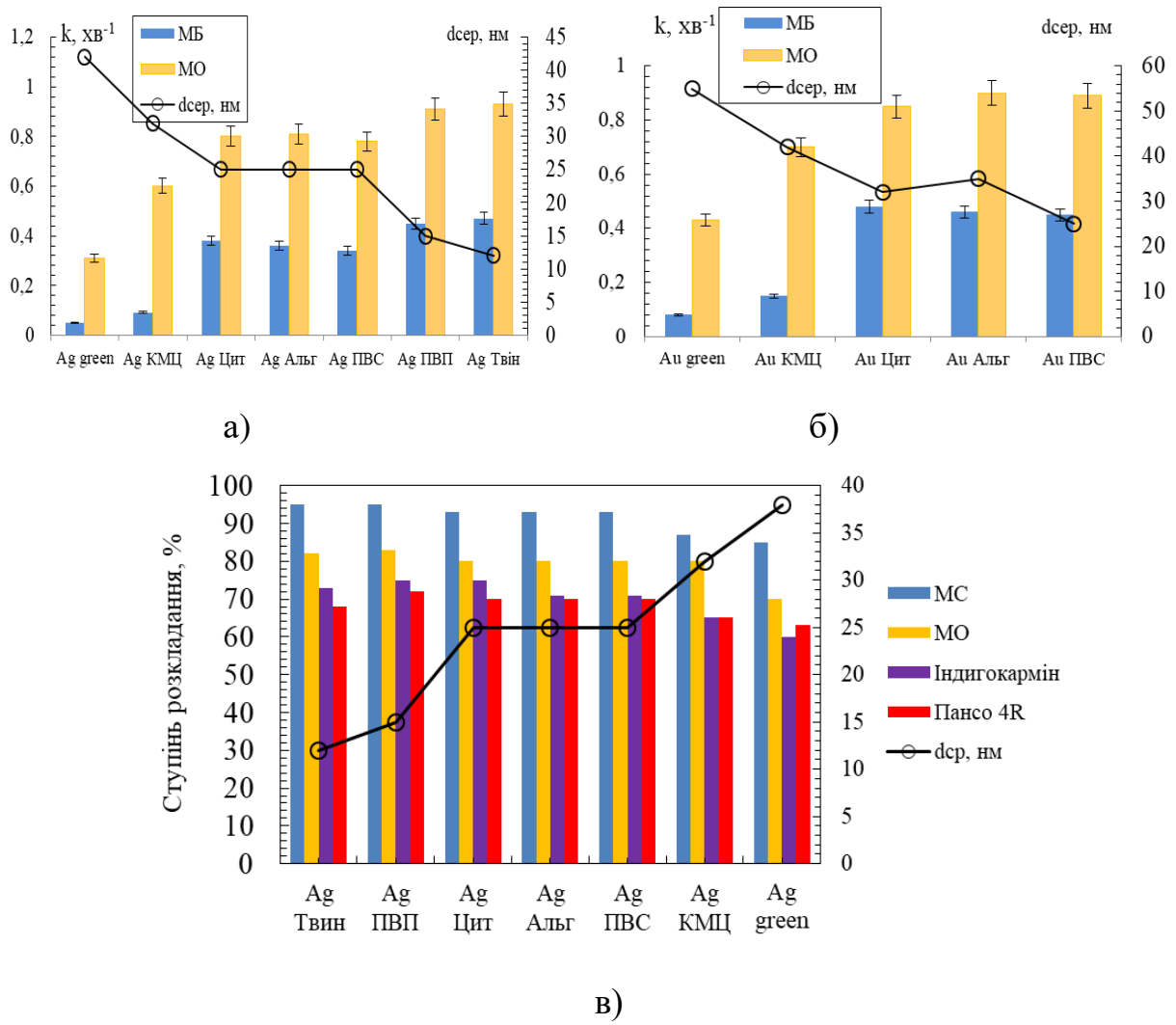


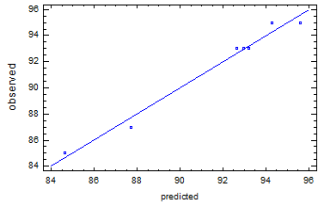
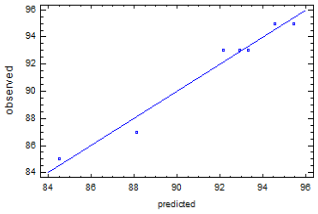
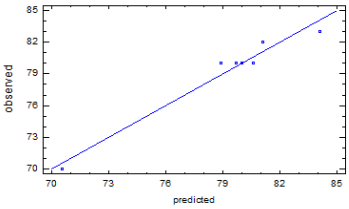
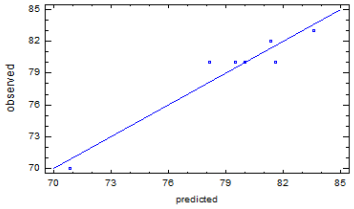
Рисунок 6.12 – Залежність швидкості каталітичного розкладання (k, хв.$^{-1}$) органічних сполук в присутності зразків наносрібла (а), нанозолота (б) від типу стабілізаторів та середнього розміру НЧ, ступінь розкладання комерційних та модельних барвників залежно від типу наносистеми Ag/СТАБ (в)

Було виконано комплекс досліджень щодо ефективності використання наносистем срібла для каталітичного розкладання модельних барвників та комерційних зразків. Результати дослідження наведено на рис. 6.12 в. Отримані результати свідчать про високу каталітичну активність плазмохімічно одержаних наносистем і до комерційних типів барвників – ступінь розкладання становить 70-87%.

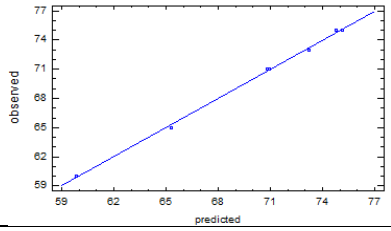
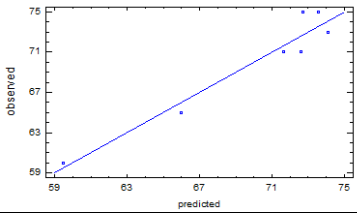
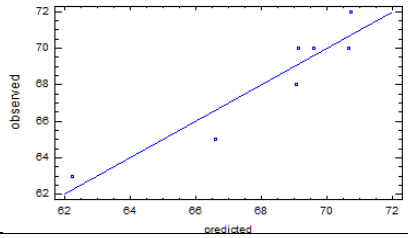
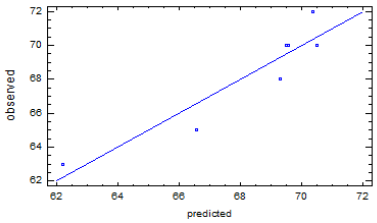
На підставі данних математичної обробки і корреляційного аналізу за показником ступеня розкладання барвника від досліджуваних параметрів (Снч, dср, дзета потенціал) встановлено найбільше значимі фактори і побудовано

регресійні моделі з урахуванням цих факторів при застосуванні наносистем срібла з органічними/неорганічними стабілізаторами (табл. 6.6, 6.7).

Таблиця 6.6 – Кореляція між експериментальними та розрахунковими значеннями розкладання барвників МС та МО наносистемами срібла

МС	
Independent variables: C_nch_ch_ml dsr_nm (C_nch_ch_ml)^2 (dsr_nm)^2	
X = 118,332 + 2,28394E-13*C_nch_ch_ml - 1,32532*dsr_nm - 5,80359E-27*(C_nch_ch_ml)^2 + 0,0111451*(dsr_nm)^2 (R^2 = 98,1666)	
Independent variables: ζ_potencial_mV dsr_nm (ζ_potencial_mV)^2 (dsr_nm)^2	
X = 99,5987 + 0,638249*ζ_potencial_mV + 0,701368*dsr_nm + 0,00942302*(Z_potencial_mV)^2 - 0,0226629*(dsr_nm)^2 (R^2 = 97,157)	
МО	
Independent variables: C_nch_ch_ml dsr_nm (C_nch_ch_ml)^2 (dsr_nm)^2	
X = 23,1498 - 4,48312E-13*C_nch_ch_ml + 4,37188*dsr_nm + 1,15565E-26*(C_nch_ch_ml)^2 - 0,0814412*(dsr_nm)^2 (R^2 = 96,28)	
Independent variables: ζ_potencial_mV dsr_nm (ζ_potencial_mV)^2 (dsr_nm)^2	
X = 61,7005 - 1,2691*ζ_potencial_mV + 0,233187*dsr_nm - 0,0185017*(ζ_potencial_mV)^2 - 0,0123038*(dsr_nm)^2(R^2 = 94,58)	

Таблиця 6.7 – Кореляція між експериментальними та розрахунковими значеннями розкладання комерційних барвників наносистемами срібла

Індигокармін	
Independent variables: ζ_potencial_mV dsr_nm (ζ_potencial_mV)^2 (dsr_nm)^2	
X-Indigokarmin = 79,933 + 1,0954*Z_potencial_mV + 1,056*dsr_nm + 0,0187093*(ζ_potencial_mV)^2 - 0,0316823*(dsr_nm)^2 (R^2 = 99,86)	
C_nch_ch_ml dsr_nm (C_nch_ch_ml)^2 (dsr_nm)^2	
Indigokarmin = 85,9461 + 8,77737E-14*C_nch_ch_ml - 0,231849*dsr_nm - 3,25685E-27*(C_nch_ch_ml)^2 - 0,0123871*(dsr_nm)^2 (R^2 = 96,107)	
Panco_4R	
Independent variables: ζ_potencial_mV dsr_nm (ζ_potencial_mV)^2 (dsr_nm)^2	
Panco_4R = 63,712 + 0,0763038*Z_potencial_mV + 0,738649*dsr_nm + 0,00218515*(ζ_potencial_mV)^2 - 0,0200141*(dsr_nm)^2(R^2 = 90,27)	
C_nch_ch_ml dsr_nm (C_nch_ch_ml)^2 (dsr_nm)^2	
Panco_4R = 60,0919 + 5,35518E-14*C_nch_ch_ml + 0,986248*dsr_nm - 6,19311E-28*(C_nch_ch_ml)^2 - 0,0245873*(dsr_nm)^2(R^2 = 89,86)	

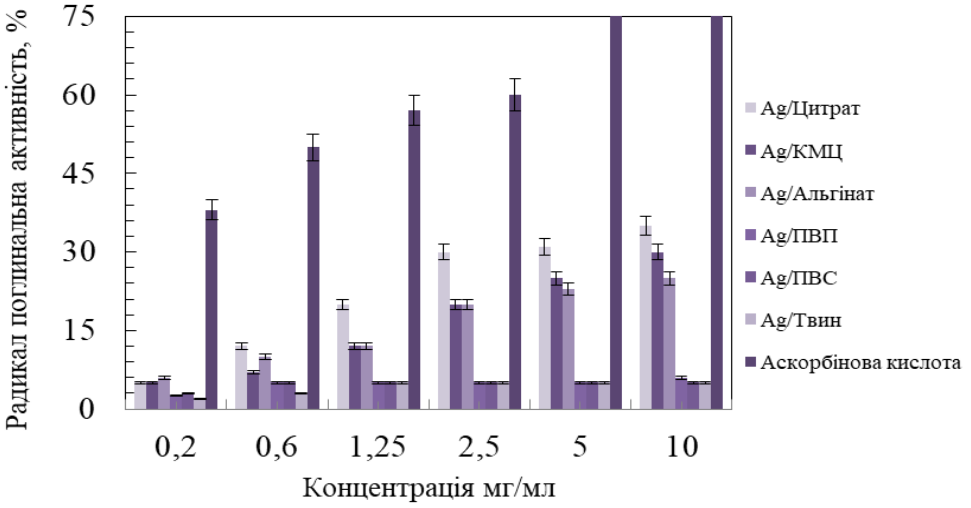
Виходячи з результатів кореляційно-регресійного моделювання параметра «Ступеня розкладання барвника» від ряду досліджуваних факторів встановлено, що найбільш значущими факторами для металічних систем є наступні, що знижується в ряду: склад наносистеми (положення ППР)> дзета потенціал > d_{cp} > Снч.

6.3 Антиоксидантні властивості наносистем

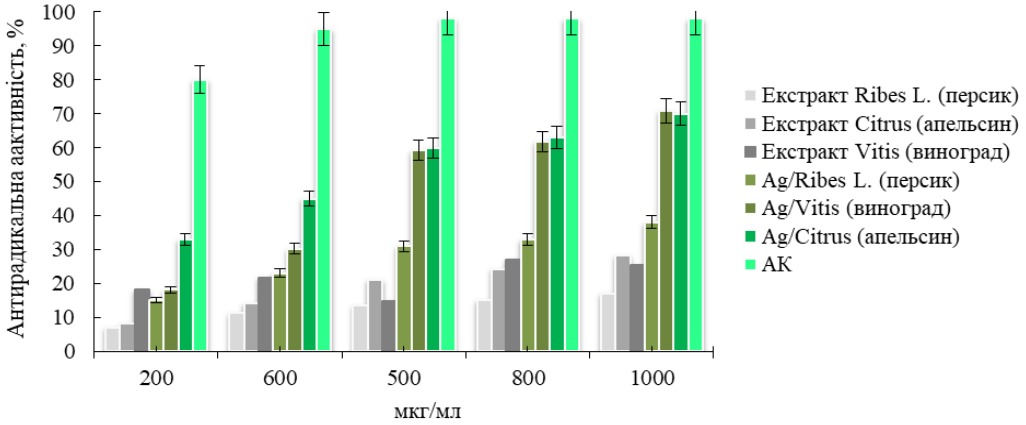
На сьогодні особливу увагу приділено дослідженню антиоксидантних/антирадикальних властивостей НЧ у розрізі перспективи їх використання у медицині, харчовій та косметичній промисловостях. Наразі синтезовано значну кількість органічних сполук, які діють як антиоксиданти та або поглинач вільних радикалів, але вони мають серйозні побічні ефекти, і дослідники намагаються використовувати антиоксиданти природного походження. Значна кількість закордонних [335, 341-345, 441, 445] робіт свідчать, що наночастинки металів, одержані із використанням вторинних метаболітів рослинної сировини високі демонструють антиоксидантні властивості. Також відомі результати де антиоксидантні властивості проявляють наночастики срібла синтезовані з такими стабілізаторами як КМЦ, цитрат, ПЕГ тощо. Враховуючи перспективи практичного використання дисперсій срібла та золота у медицині, косметичній галузі будо досліджено антиоксидантні властивості плазмохімічно одержаних наносистем, стабілізованих різними видами стабілізаторів [481, 485, 502].

Для одержаних систем дисперсій срібла із використанням різних видів стабілізаторів та різної їх концентрації на рис. 6.13 наведено результати визначення антирадикальної активності сполук відносно модельних радикалів 1,1-дифеніл-2-пікрилгідразилу (ДФПГ•). Комплексний аналіз одержаних результатів дозволив зробити ряд висновків щодо загальної антирадикальної/антиоксидантної активності плазмохімічно одержаних монометалічних наносистем золота та срібла.

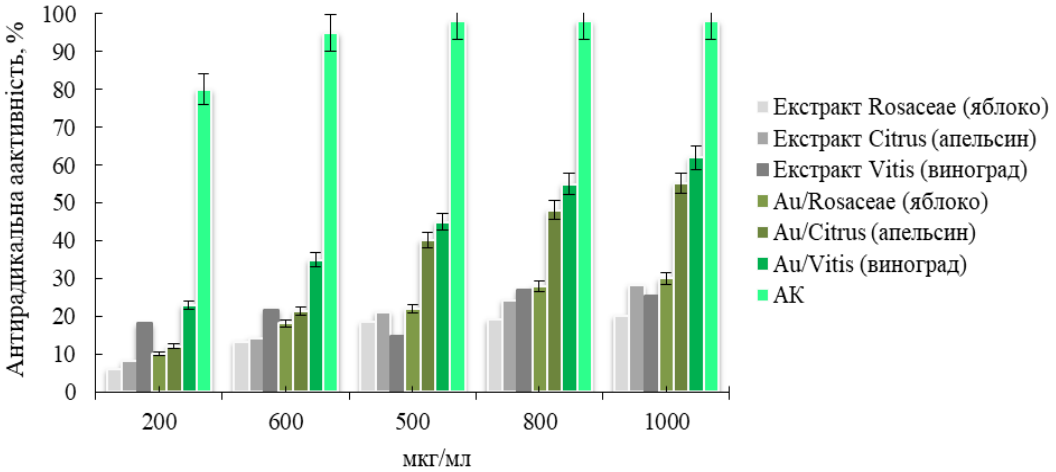
Відтак, загалом для синтезованих зразків наночастинок металів з стабілізаторами умовно не фітохімічного походження, для забезпечення антиоксидантних/антирадикальних властивостей необхідна більша концентрація НЧ ніж для умовно «зелених» стабілізаторів.



а)



б)



в)

Рисунок 6.14 – Результати визначення антирадикальної активності наносистем срібла (а,б) та золота (в) заледно від типу стабілізаторів

При низькій концентрації (~0,2 мг/мл Ag/Au НЧ) всі системи плазмохімічно одержаних дисперсій срібла з традиційно використовуваними сполуками-стабілізаторами проявляють слабкі антирадикальні властивості на рівні не більше ~5± 0,6%. Збільшення концентрації наноматеріалу до 2,5-10,0 мг/л дозволяє досягти антирадикальної активності на рівні 25-35% для систем наночастинок із стабілізаторами КМЦ, цитрат, альгінат. Слід зазначити, що AgНЧ та Au/цитрат продемонстрував помітну антиоксидантну активність при приблизно 40% (КМЦ (30%) і Альгінат (25%)) інгібуванні радикалів ДФПГ• порівняно з представниками тієж групи традиційних стабілізаторів. Такі високі для традиційних стабілізаторів значення антиоксидантної активності зумовлені наявністю цитратних фрагментів навколо НЧ. Наносистеми з стабілізаторами Tween-80, ПВП, ПВС були неактивними проти стабільного вільного радикалу ДФПГ•, що свідчить про те, що він має дуже обмежену здатність поглинати вільних радикалів. Незважаючи на те, що концентрації Tween, ПВС та ПВП показали статистично значущу активність, це було дуже низьким (близько ~5-6%) і незначним на практиці.

Наносистеми металів, отримані із стабілізаторами умовно «зеленого»/фітохімічного типу (Me/*Ribes L.*; Me/*Citrus*; Me/*Vitis*; Me/*Rosaceae* Me/*Musaceae*) проявляють значно вищу антирадикальну активність в порівнянні із традиційними стабілізаторами різних типів (близьку до модельної сполуки аскорбінової кислоти (АК)). Досліджувані зразки наносрібла стабілізовані фітохімічними/ «зеленими» сполуками різних екстрактів рослинної сировини демонструють однаково високі значення антирадикальної активності. Відтак антирадикальна активність зразків становить (63– 98% та 15-68%) при відносно низьких концентраціях 0,1-1,5 мг НЧС/мл. Слід також зазначити, що отримані значення антирадикальної активності зразків нижче на 10-20% значень модельної антиоксидантої речовини, проте це свідчить про відносно високі значення антирадикальної активності зразка.

Одержані результати є очікуваними, оскільки з літературних джерел [125, 179, 195, 209] відомо, що найвищу антиоксидантну активність проявляють органічні сполуки екстрактів рослин (жмихи фруктів, трави, тощо) за рахунок високого вмісту фенольних та поліфенольних сполук, а також вітамінів А, Е, К і С. Крім того відомо, що високу антиоксидантну активність проявляють також біологічно активні сполуки такі як терпеноїди фенольного ряду, такі як карвакрол, тимол, карнозол, хамазулен, кумарин, кверцитин та інші. «Зелені»/фітохімічні компоненти та їх концентрація у досліджуваних рослинних екстрактах залежать від типу рослинної сировини/продукту переробки. У роботах [536, 537] були визначені основні класи сполук та їх представники для досліджуваних типів відходів/продуктів переробки рослинної сировини та досліджено кількісний зв'язок «структура–активність» між антиоксидантною здатністю фенольних сполук і плазмонними властивостями наночастинок срібла. Продемонстровано, що крім багатьох факторів, хімічна структура фенольних кислот і заміщення гідроксильних груп значною мірою впливають на антиоксидантну активність цих сполук. Структура фенольних сполук, що складається з ароматичного кільця та заміщеного однією або декількома гідроксильними групами, коливається від простих фенольних сполук до високополімеризованих структур, є ключовим чинником їх поглинання радикалів і хелатної активності металів [41].

Узагальнені результати дослідження антирадикальної/атиоксидантної активності показали, що поглинальна ефективність плазмохімічно синтезованих наносистем корелює з загальним вмістом фенольних сполук в екстрактах і зменшується в ряду: Me/*Vitis*> Me/*Citrus*> Me/*Rosaceae*> Me/*RibesL.*> Me/*Musaceae*. Спільною для досліджуваних систем є залежність антиоксидантної активності: AgНЧ >Au НЧ.

За рахунок багатокомпонентного складу рослинних екстрактів досить важко визначити, вклад окремих компонентів, присутніх в екстрактах досліджуваних екстрактів та відокремити їх вплив на антирадикальну/антиоксидантну активність як монокомпонентів, однак більш

доцільно встановити зв’язок із основними групами вторинних метаболітів рослинних екстрактів. Основними групами вторинних метаболітів продуктів переробки рослинних екстрактів/плодово-ягідних культур роду *Ribes L.*; *Citrus.*; *Vitis.*; *Rosaceae.; Musaceae* є саме фенольні сполуки. Поширеним науковим підходом є оцінка антиоксидантої активності сполук на основі теоретичних квантово-хімічних досліджень їх прогнозної антиоксидантної активності із подальшим експериментальним встановленням підтвердження кореляційних залежностей. У зв’язку із цим проведено дослідження антиоксидантної активності основних представників поліфенольних сполук екстрактів жмихів відходів різної рослинної сировини та теоретичний розрахунок їх антирадикальної активності (Me/*Ribes L.*; Me/*Citrus*; Me/*Vitis*; Me/*Rosaceae;* Me/*Musaceae*).

У табл. 6.8 узагальнено відсоткову здатність сполук до поглинання, виміряну методами поглинання радикалів відносно стабільних радикалів – 1,1-дифеніл-2-пікрилгідразилу ДПФГ/(DPPH•) та катіон-радикалом 2,2'-азинобіс(3-етилбензтіазолін-6-сульфонової кислоти) АБТС+/(ABTS•+).

Таблиця 6.8 – Антиоксидантна активність сполук та квантово – хімічно розраховані характеристика молекул (Енергія вищої зайнятої молекулярної орбіталі (Е ВЗМО))

Сполуки	Ефективність відносно ДПФГ	Радикал-поглинальна ефективність відносно АБТС·+	Е ВЗМО, (еВ)
Хлорогенова кислота	65,421 ± 1,9	50,815 ± 1,1	-9,0345
Кавова кислота	87,865 ± 3,1	83,201 ± 2,9	-8,8099
Галова кислота	72,450 ± 2,8	52,421 ± 2,3	-9,6115
Ферулова кислота	37,250 ± 2,9	49,256 ± 2,2	-9,1099
Кверцетин	85,979 ± 2,9	35,252 ± 2,1	-8,5819
Катехін	62,582 ± 1,6	24,581 ± 1,6	-9,1295

З аналізу наукових досліджень прослідковують прямий зв’язок між антиоксидантною здатністю і теоретичними розрахунками оскільки механізм антиоксидантної дії органічних сполук у спрощеному вигляді на першому етапі може реалізовуватись за двома механізмами.

Перший шляхом переносу атома водню але частіше за рахунок транспорту електрона, а отже може бути прогностично оцінено в рамках концепції теорії функціональної щільності за розподілом та енергетичними параметрами молекулярних орбіталей. Відповідно до сучасних висновків прогнозним параметром антиоксидантної/анти радикальної активності в переважній більшості використовують значення енергії ВЗМО молекули/потенціал іонізації сполуки, оскільки при спрощеному розгляді механізму антиоксидантної дії в основі лежить перенос електронів з гетероатомів молекул.

Більш високе значення енергії ВЗМО молекули свідчить про його прогнозно підвищені антиоксидантні властивості. Даний підхід використано для прогнозної оцінки антиоксидантної/ антирадикальної активності модельних сполук (рис. 6.15). Отримані результати свідчать, що зі збільшенням значення енергії ВЗМО, збільшується антиоксидантна активність сполук. Оптимізована структура основних представників поліфенольних сполук широкої групи продуктів переробки плодово-ягідних культур роду *Ribes L.; Citrus.; Vitis.; Rosaceae.; Musaceae*, представлена на рис. 6.15.

Таким чином із використанням модельних сполук теоретичними квантово-хімічним та експериментальними дослідженнями підтверджено антиоксиданту/антирадикальну заданість індивідуальних поліфенольних сполук. Результати досліджень показали, що значення дескриптора - енергії найвищої зайнятої молекулярної орбіталі (ВЗМО), корелює із поглинальною активністю відносно вільних радикалів 1,1-дифеніл-2-пікрилгідразилу ДПФГ/(DPPH•) та катіон-радикалом 2,2'-азинобіс(3-етилбензтіазолін-6-сульфонової кислоти) АБТС+/(ABTS•+).

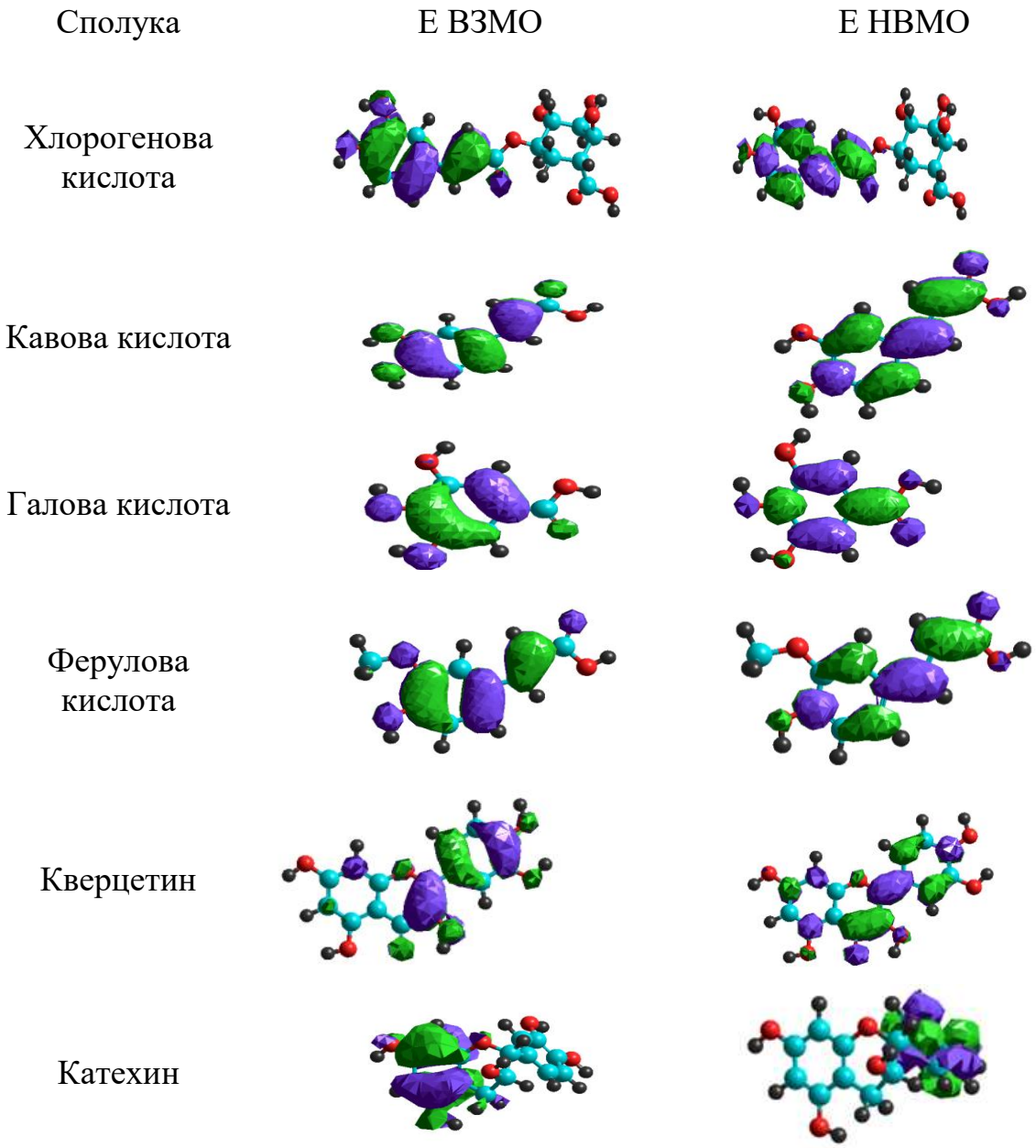
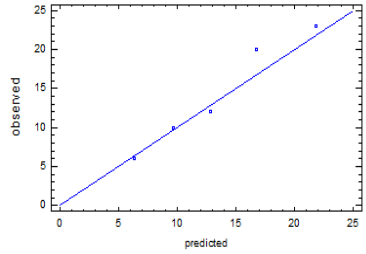
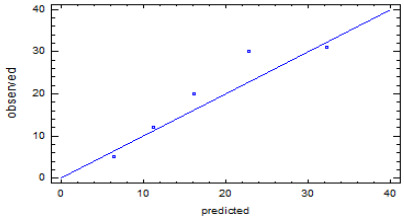
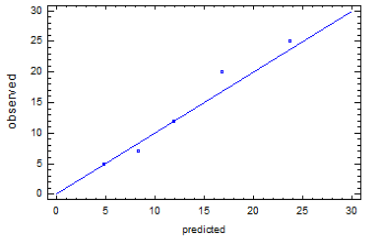


Рисунок 6.15 – ВЗМО та НВМО досліджуваних молекул основних представників поліфенольних сполук

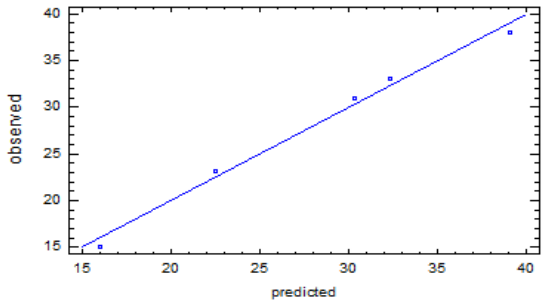
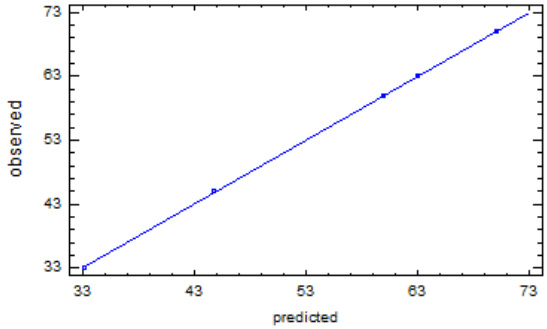
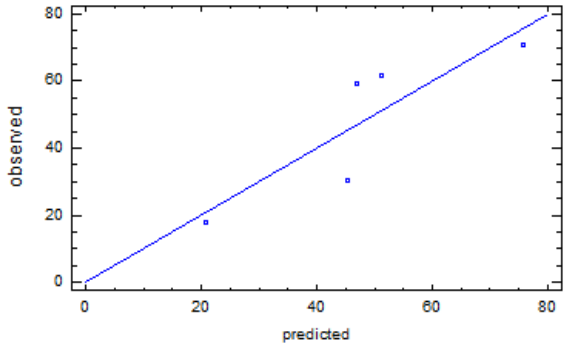
Було виконано математичну обробку і корреляційний аналіз за показником антирадикальної активності від досліджуваних параметрів (Снч, $d_{ср}$, дзета потенціал, концентрація наносистеми) для встановдення найбільш значимих факторів і побудовано регресійних моделей з урахуванням цих факторів при застсоуванні наносистем з органічними/неорганічними стабілізаторами (табл. 6.9-6.11).

Таблиця 6.9 – Кореляція між експериментальними та розрахунковими значеннями анти радикальної активності наноситем Ag/«Green»

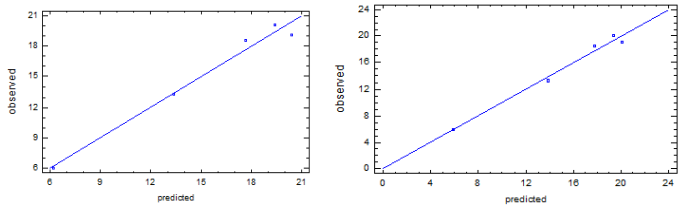
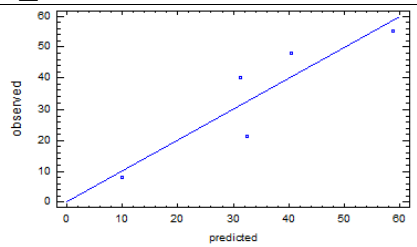
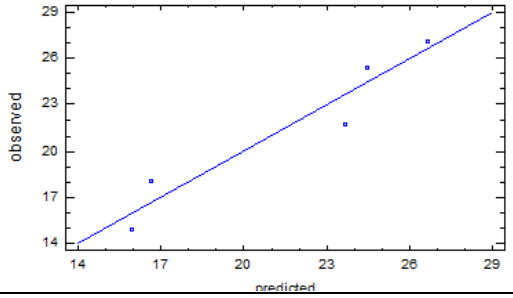
Independent variable: Concentration_mg_ml	
Radical_pogl_akt_alginat = exp(2,46737 + 0,383854*ln(Concentration_mg_ml)) ln(Radical_pogl_akt_alginat) = 2,46737 + 0,383854*ln(Concentration_mg_ml), R^2= 96,1481	
Independent variable: Concentration_mg_ml	
ln(Radical_pogl_akt_citrat) = 2,66925 + 0,499838*ln(Concentration_mg_ml) R^2= 92,1481	
Independent variable: Concentration_mg_ml	
Radical_pogl_akt_KMC = exp(2,36611 + 0,497879*ln(Concentration_mg_ml)) R^2= 97,13	

Виходячи з результатів кореляційно-регресійного моделювання параметра «Антирадикальна активність» від ряду досліджуваних факторів встановлено, що найбільш значущими факторами для наносистем різного складку (моно- та біметалчні) є близьким проте відрізняються. Результати свідчать, що значущість факторів для стабілізаторів органічного/неорганічного типу обмежується концентрацією НЧ. Для стабілізаторів «зеленого типу» вторинних метаболітів рослинної сировини знижується в ряду: концентрація > дзета потенціал > ЗВПФС. ЗВПФС впливають на прояв антирадикальної активності.

Таблиця 6.10 – Кореляція між експериментальними та розрахунковими значеннями антирадикальної активності наноситем Ag/ екстракти рослинної сировини

Ag_*Ribes_L_peach*	
Concentration_mg_kg Z_potencial_mV_peach_Ag ZVPFS_mg_mg_eks_peach_Ag	
Ag_*Ribes_L_peach* = 13,4061 + 0,0246122*Concentration_mg_kg + 4,30727*ζ_potencial_mV_peach_Ag+ 3,67772*ZVPFS_mg_mg_eks_peach_Ag R^2= 96,1481	
Ag_Vitis_grape	
Independent variables: Concentration_mg_kg potencial_mV_grape_AgZVPFS_ mg_mg_eks_grape_Ag	
Ag_*Vitis_grape* = -570,924 + 0,0135786*Concentration_mg_kg - 12,8607*ζ_potencial_mV_grape_Ag + 3,5477*ZVPFS_mg_mg_eks_grape_Ag R^2= 99,98	
Ag_Citrus_orange	
Concentration_mg_kg ζ_potencial_mV_orange_Ag ZVPFS_mg_mg_eks_orange_Ag	
Ag_*Citrus_orange* = -414,541 + 0,00727571*Concentration_mg_kg - 5,5287*ζ_potencial_mV_orange_Ag +5,28248*ZVPFS_mg_mg_eks_orange_Ag	

Таблиця 6.11 – Кореляція між експериментальними та розрахунковими значеннями анти радикальної активності наноситем Au/екстракти рослинної сировини

*Rosaceae_apple*_Au	
Independent variables: Concentration_mg_kg VPFS_mg_mg_eks_apple_Au, Concentration_mg_kg ζ_potencial_mV_apple_Au ZVPFS_mg_mg_eks_apple_Au	
Extract_Rosaceae_apple_Au = 77,4287 + 0,0092816*Concentration_mg_kg - 4,73848*ZVPFS_mg_mg_eks_apple_Au, R^2= 97,83 Extract_Rosaceae_apple_AU = 103,941 + 0,0111539*Concentration_mg_kg + 1,27669*ζ_potencial_mV_apple_Au -5,02729*ZVPFS_mg_mg_eks_apple_Au, R^2= 98,83	
*Citrus_orange*_Au	
Concentration_mg_kg ζ_potencial_mV_orange_Au ZVPFS_mg_mg_eks_orange_Au	
Extract_Citrus_orange_Au = -233,466 + 0,0265224*Concentration_mg_kg - 3,195*ζ_potencial_mV_orange_AU + 2,85587*ZVPFS_mg_mg_eks_orange_Au	
*Extract_Vitis_grape*_Au	
Independent variables: Concentration_mg_kg ζ_potencial_mV_grape_Au ZVPFS_mg_mg_eks_grape_Au	
Extract_*Vitis_grape*_Au = 293,944 - 0,00246101*Concentration_mg_kg - 5,15935*Z_potencial_mV_grape_AU - 5,49379*ZVPFS_mg_mg_eks_grape_Au R^2= 96,33	

6.4 Рефрактометричні характеристики одержаних моно та біметалічних нанодисперсій типу ядро-оболонка

Оптичні сенсори, які використовують явище поверхневого плазмонного резонансу застосовуються як рефрактометричні сенсори для газових та рідких середовищ, а також як сенсори, що відображають зміну стану шару, прилеглого до плівки плазмононосія – адсорбційні газові сенсори та біосенсори. Привабливість методу ППР для біосенсорних досліджень пов’язана з його порівняно з іншими методами простотою, швидкістю, невеликою кількістю потрібних реагентів, можливістю відстеження реакцій в реальному часі та високою чутливістю.

Чутливість ППР-детектора при рефрактометричних вимірюваннях – відношення зміни сигналу сенсора до зміни показника заломлення. Показник заломлення вимірюється в одиницях показника заломлення (ОПЗ), а сигналом детектора можуть бути резонансний кут, резонансна довжина хвилі, інтенсивність або фазовий зсув відбитого світла. Тому для різних типів ППР-детекторів одиниці виміру чутливості розрізняються. ППР-сенсори при біосенсорних дослідженнях характеризують спеціально введеною одиницею 1 RU (Resonance Unit – резонансна одиниця), яка відповідає зміні вимірюваного фізичного параметра, що викликається зв'язуванням 1 пікограма (10-15 кг) протеїну на 1 мм^2 чутливої поверхні. Чутливістю ППР сенсора іноді називають ту найменшу концентрацію аналіту, яку можна надійно зафіксувати за допомогою цього сенсора [1].

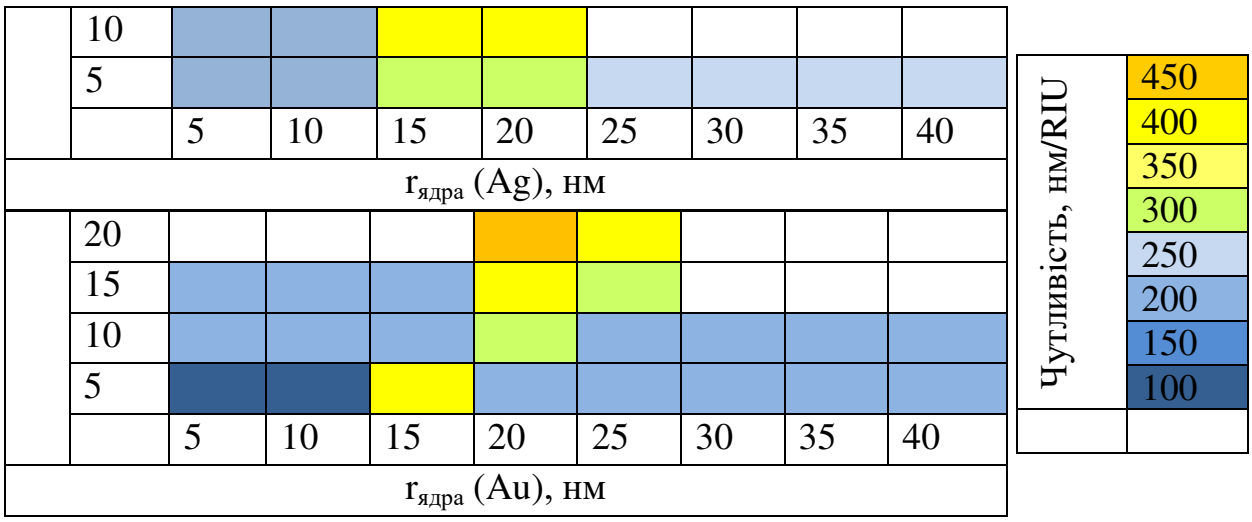
Для характеристики частинок з різним складом використовували чутливість до об’ємного показника заломлення, яка називається чутливістю. Розпізнавання показника заломлення реалізується шляхом вимірювання зміни положення резонансного піку у відповідних спектрах відбиття. Отже, для вимірювання різних діелектриків більший зсув резонансного піку вказує на кращу продуктивність чутливості та вищу чутливість.

Чутливість можна розрахувати за зміщенням піку, що спостерігається на перерізах екстинкції частинок у двох однорідних середовищах з різними показниками заломлення.

Визначено основні рефрактометричні характеристики одержаних монометалічних та біметалічних наносистем типу ядро-оболонка (табл. 6.12). Результати свідчать, що найвище збільшення чутливості у 1,2–2,2 рази для сиситем $Ag_{ядро}$-$Au_{оболонка}$: при $r_{ядра}$=15 ± 3 нм і товщиною оболонки $r_{обол}$=5 ± 2,1 нм і одну з радіусом $r_{ядра}$=20 ± 3 нм і товщиною оболонки $r_{обол}$=6 ± 2,1 нм. Ці склади відповідають найвищим позиціям чутливості монометалічних систем срібла.

Найвище збільшення чутливості для систем в 2-3 рази $Au_{ядро}$-$Ag_{оболонка}$: при $r_{ядра}$=15 ± 5 нм і товщиною оболонки $r_{обол}$=5 ± 2,1 нм, радіусом $r_{ядра}$=20 ± 3 нм і товщиною оболонки $r_{обол}$=10÷20 ± 2,1 нм: радіусом $r_{ядра}$=25 ± 3 нм і товщиною оболонки rобол=15÷20 ± 1,1 нм. Ці склади відповідають найвищим позиціям чутливості монометалічних систем.

Таблиця 6.12 –Чутливість об’ємного показника заломлення наноструктур $Me_{ядро}Me_{оболонка}$



6.5 Застосування нанодисперсій металів у фотометричному методі колориметричного визначення полютантів агро- та харчової продукції

На сьогоднішній день добре встановленою є ефективність застосування наночастинок благородних металів як складової колориметричних сенсорів (датчиків) широкого переліку полютантів у воді, їжі, ґрунті щощо: важких металів, пестицидів, тощо [105, 113, 134, 160, 107-109].

Порівняно з іншими методами аналізу (включаючи високоефективну рідинну хроматографію (ВЕРХ), газову хроматографію (ГХ), мас-спектрометрію (МС), спектрофотометрію, вольтамперометрію), колориметричні датчики є простими та дешевими, оскільки вони не вимагають жодного дорогого чи складного устаткування, тривалої, складної обробки зразків, досвідченого оператора та не пристосовані для аналізів на місці неозброєним оком.

Серед благородних металів наночастинки благородних металів (НЧ) проявляють характерний поверхневий плазмонічний резонанс (ППР) зі значними коефіцієнтами екстинкції, що робить їх перспективними для колориметричних зондів.

Літературний огляд свідчить про стійку залежність прояву/наявності сенсорних (колориметричних) властивостей НЧ від типу стабілізатора, що визначає зарад поверхні НЧ та наявність затребуваних функціональних груп для реакції з полютантами [105, 113, 134, 160, 107-109].

Враховучи вище зазначене, проведено комплекс досліджень щодо визначення сенсорних (оптичних) характеристик плазмохімічно одержаних наносистем різної конфігурації з різними типами стабілізаторів до полютантів для рекомендації функціонального використання наносистем (Ме/НЧ/Стаб) в різних галузях.

6.5.1 Застосування нанодисперсій металів у фотометричному методі колориметричного визначення меламіну

Меламін (2,4,6-триаміно-1,3,5-триазин, номер CAS 108-78-1) азотиста гетероциклічна сполука із вмістом азоту (близько 66%). Додавання меламіну до їжі спрямоване на підвищення видимого вмісту білка. Надмірне додавання меламіну понад безпечні межі може призвести до серйозних проблем зі здоров’ям, таких як ниркова недостатність і навіть смерть у деяких випадках. Всесвітня організація охорони здоров'я (ВООЗ) рекомендує допустиму добову норму споживання меламіну, яка становить 0,2 мг меламіну на кг маси тіла. Тим часом у всьому світі також встановлено максимальні рівні залишків для меламіну. Рекомендована межа концентрації меламіну Управлінням з контролю за якістю харчових продуктів і медикаментів США становить 1 мг/л у сумішах для немовлят і 2,5 мг/л в інших харчових продуктах, в ЄС (2,0 мг/л), Китаї (1,0 мг/л).

З метою демонстрації ефективності плазмохімічно одержаних наносистем металів для виявлення меламіну здіснено дослідження кількісного виявлення меламіну в модельних умовах (у воді) в широкому діапазоні (0,05–3,5 мкМ) (за попередньо визначених оптимальних умов (pH, τ, $V_{НЧ}/V_{полют}$) приведених в методиці). При додаванні НЧ до меламіну для наносистем срібла: поглинання НЧ при 407-415 нм поступово зменшувалось, з відповідним утворенням та ростом при ~λ=540 нм; для наносистем золота при 520-540 нм поступово зменшувалось, з відповідним утворенням та ростом при ~λ=730 нм. Візуально процес супроводжувався зміною кольору та агрегацією НЧ. Для диспергованих і агрегованих AgНЧ дзета-потенціал становив -40,1÷ і до введення у середовища, та зменшився до -12,2 мВ, залежно від типу стабілізатора. Середній гідродинамічний радіус становив ~28-35 нм (залежно від типу стабілізатора), а після реакції ~168,9 нм відповідно.

Коефіцієнти поглинання для наносистем срібла (A_{540}/A_{417}) та наносистем золота (A_{730}/A_{540}) було розраховано на основі експериментальних даних і отримано лінійний зв'язок для наносистем з різними типами стабілізаторів між відповідними коефіцієнтами і концентрацією меламіну. Було встановлено, що межа виявлення меламіну наносистемами становить 0,005-0,21 мкМ, що значно нижче за максимальний рівень дозволеного меламіну для молока та молочних продуктів [31]. Загалом визначені межі виявлення із застосування наносистем можна порівняти з колориметричним сенсором AgНЧ на основі реагенту Толленса, який на даний момент є найбільш чутливим методом виявлення меламіну [39]. Проте, плазмохімічно одержані системи мають перевагу перед вищезазначеним методом у більш широкому лінійному діапазоні виявлення (табл. 6.13).

Ефективність колориметричних характеристик наносистем для практичного застосування додатково, було оцінено шляхом виявлення меламіну в сирому молоці та порошкових зразках молока. В табл. 6.14 наведено відновлення меламіну із різних зразків молока. У рідкому молоці, він коливався від 98,5–99,5%, а у випадку сухого молока він коливався від 98,5–99,7%. Таким чином, одержані результати підтверджують, що НЧ, синтезовані з використання плазмового розряду катодного типу, можуть бути використані для виявлення меламіну у зразках сирого/сухого молока.

Було виконано математичну обробку і корреляційний аналіз за показником межа виявлення меланіну від досліджуваних параметрів (табл. 6.15) для встановдення найбільш значимих факторів і побудовано регресійних моделей з урахуванням цих факторів при застсоуванні наносистем з органічними/неорганічними стабілізаторами.

Одержані результати дозволили зробити ряд висновків щодо впливу характеристик плазмохімічних наносистем металів (тип стабілізатора, заряд поверхні НЧ, середній розмір НЧ). Відтак встановлено, що показник колориметричної активності для виначення меламіну є комплексним фактором.

Таблиця 6.13 – Результати колориметричного визначення меламіну плазмохімічно одержаними

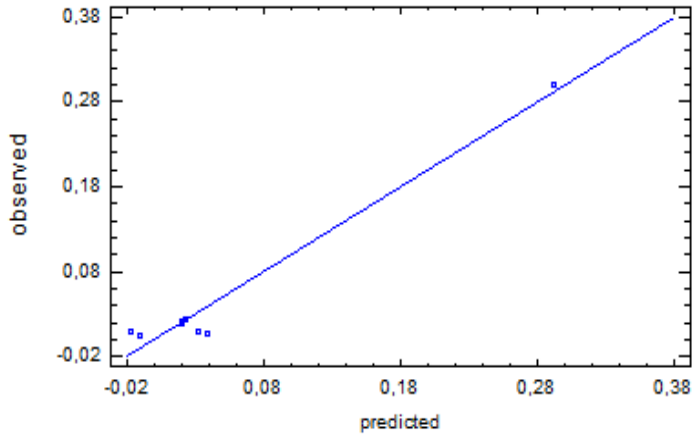
Ag/Стаб	Лінійний діапазон (мкМ)	Коефіцієнт кореляції (R^2)	Межа виявлення (мкМ) (мг/л)
Наносистеми срібла			
Ag-Цит$^-$	0,05 – 3,5	0,99	0,01
Ag-Альг	0,05 – 3,5	0,99	0,01
Ag-КМЦ	0,05 – 3,5	0,98	0,005
Ag-Green	0,05 – 3,5	0,98	0,007
Ag-ПВП	0,05 – 3,5	0,97	0,021
Ag-Без стабілізатора	0,50–13,6	0,96	0,35
Реагент Толленса	0,04–0,8	–	0,01
Наносистеми золота			
Au-Цит$^-$	0,1 – 3,5	0,99	0,01
Au-КСЦ$^-$	0,1 – 3,5	0,99	0,01
Au-ПВП	0,1 – 3,5	0,97	0,021

Таблиця 6.14 – Колориметрична активність НЧ срібла у зразках молока

Зразок	Доданий меланін (мг/л)	Меламін відновлення (%)	%RSD
Ag НЧ			
Рідке молоко	0,005	98,9	2,3
	0,1	96,6	2,2
	0,2	99,2	1,01
Порошок молока	0,005	99,7	2,73
	0,1	97,8	3,19
	0,2	98,5	1,37
Au НЧ			
Рідке молоко	0,005	92,2	2,2
	0,1	91,5	2,1
	0,2	91,3	1,1
Порошок молока	0,005	93,5	2,5
	0,1	92,1	2,8
	0,2	93,4	1.58

%RSD = (стандартне відхилення/середнє) × 100.

Таблиця 6.15 – Кореляція між експериментальними та розрахунковими значеннями колориметричної активності наносистем

Independent variables: dsr_nm ζ_potencial_mV C_nch_ch_ml dsr_nm*Z_potencial_mV dsr_nm*C_nch_ch_ml ζ_potencial_mV*C_nch_ch_ml	
Mezha_Melanin_mkm = -0,697766 + 0,0203106*dsr_nm - 0,0189664*ζ_potencial_mV + 7,57922E-15*C_nch_ch_ml + 0,000557567*dsr_nm*ζ_potencial_mV - 1,0339E-17*dsr_nm*C_nch_ch_ml + 1,90113E-16*ζ_potencial_mV*C_nch_ch_ml, R^2 = 98,5102	

Відтак встановлено, що колориметрична активність наночастинок залежить від типу стабілізатора за рахунок заряду поверхні НЧ та функціональних груп. Меламін - це гетероциклічна молекула, яка містить три екзоциклічні аміногрупи ($-NH_2$) і три гібридні ендоциклічні атоми азоту в кільці, які можуть діяти як нуклеофільний реагент. Він також має здатність до утворення водневих зв'язків і може взаємодіяти з карбоксильними та фенолгідроксильними групами [53]. Коли меламін додається до диспергованого розчину НЧ, аміногрупи меламіну можуть взаємодіяти через водневі зв'язки з групами –COO–, присутніми на поверхні НЧ. Таким чином, дисперговані НЧ починають агрегувати і, отже, змінюється колір розчину. Це механізм дії підтверджено вимірюваннями дзета-потенціалу та визначенням середніх гідродинамічних радіусів НЧ до та після їх взаємодії з меламіном. Крім того, експериментально було підтверджено вирішальну роль –COO– груп у виявленні меламіну шляхом зміни відновника в синтезі AgНЧ. Коли меламін змішували з не стабілізованими НЧ, агрегації не відбулося (додатковий пік не

спостерігався на більшій довжині хвилі), оскільки наносистеми не мали –СОО– груп на поверхні НЧ. В той час як відбуваласть агрегація, і спостерігався додатковий пік при λ=540 нм, при додаванні до меламіну стабілізованих НЧ із застосуванням реагентів-стабілізвторів, що мають у складі –СОО– групи. Наряду з функціональними групами, також встановлено, що показник межі виявлення НЧ обернено пропорційний середньому розміру наночастинок в системі. І чим більше середній розмір НЧ в системі, тим вище показник селективності визначення НЧ.

Дослідно-промислові випробування одержаних наносистем було виконано в рамках ТОВ «Бердянський м'ясомбінат» (Додаток Г) при визначенні якості сухого молока, що використовується при виготовленні м'ясної продукції, для забезпечення якості продукції відповідно до стандартів.

6.5.2 Застосування нанодисперсій металів у фотометричному методі колориметричного визначення пестицидів

Пестициди широко використовуються для контролю та запобігання росту бур'янів і шкідників і відіграють важливу роль у сучасному сільському господарстві для підвищення врожайності та якості культур і подовження терміну зберігання врожаю в усьому світі. Згідно зі статистикою Світової продовольчої та сільськогосподарської організації (FAO) у 2020 році, Китай є найбільшим споживачем пестицидів у Світі (FAO, 2020). Тетраметилтіурам дисульфід (тірам) широко застосовується як захисний фунгіцид для зберігання та транспортування плодів, зерна та овочів, а також для обприскування листяних рослин. Приблизно 75000 кг тираму щорічно вносять на ~14 000 га полуниці, яблук і персиків. Приблизно 290000 кг тираму використовується для обробки приблизно 0,5 мільярда кг насіння щорічно. Однак його високі дози та нерегулярне використання спричинили серйозну загрозу навколишньому

середовищу та навіть здоров’ю людини. Присутність тіраму в небезпечних кількостях у продуктах харчування та навколишньому середовищі становить потенційну небезпеку для здоров'я людини. Європейський Союз встановив максимальну межу залишків для тіраму) у свіжих або заморожених фруктах, горіхах приблизно 0,1-10 мг/кг [4].

Таким чином, швидке виявлення залишків тіраму є необхідним для сигналізації (контролю) якості їжі та води. Наночастики плазмонних металів можуть активно взаємодіяти з молекулами тіраму через утворення дисульфідного зв’язку між атомом сірки на тірамі та НЧ, що обіцяє їх значні переваги в колориметричних аналізах для виявлення тіраму. Було побудовано калібрувальні криві поглинання A_{530}/A_{410} в присутності тираму в широкому діапазоні концетрацій. Спостерігалася лінійна кореляція зі збільшенням концентрації тіраму в діапазоні від 1,5 до 50 мкМ з коефіцієнтом кореляції (R^2) 0,98 і розрахованим значеням межі виявлення близько 0,21-0,35 мкМ. Результати досліджень представлено в табл. 6.16.

Аналіз ДСР AgНЧ за відсутності тіраму як було продемонстровано в попередніх дослідженнях низький розподіл AgНЧ без присутності агрегатів. В той час як, агрегацію НЧ можна побачити на кривій розподілу НЧ у присутності 10 мкМ тіраму для досліджуваних наносистем. Молекули тіраму з активними S-атомами мають високу спорідненість до поверхні НЧ завдяки електричному притяганню електронів неподіленої пари сірки до атома срібла/золота [19, 20].

Для наносистем срібла з різними типами стабілізаторів механізм сенсорного «відчуття» тіраму можна пояснити на основі поглинання тіраму поверхневими Ag НЧ через взаємодію зв’язування атома сірки з атомом срібла [20], що призводить до зниження інтенсивність сигналу при ППР металу і збільшення в довгохвильовій після додавання тираму. Зі збільшенням кількості тираму зростають зв’язки Ag-S, що призводить до збільшення поглинання при λ=530 нм.

Таблиця 6.16 – Результати колориметричного визначення пестициду (тирам)

Ag/Стаб	Лінійний діапазон (мкМ)	Коефіцієнт кореляції (R^2)	Межа виявлення (мінімальна) (мкМ)
Наносистеми			
Ag-Цит$^-$	1,5-50	0,98	0,20
Ag-Альг	1,5-50	0,98	0,25
Ag-КМЦ	1,5-50	0,97	0,22
Ag-Green	1,5-50	0,96	0,31
Ag-ПВП	1,5-50	0,97	0,21
Ag-Без стабілізатора	5,0–13,6	0,96	0,45
Наносистеми золота			
Au-Цит$^-$	1.5-50	0,98	0,25
Ag-ПВП	1.5-50	0,97	0,23

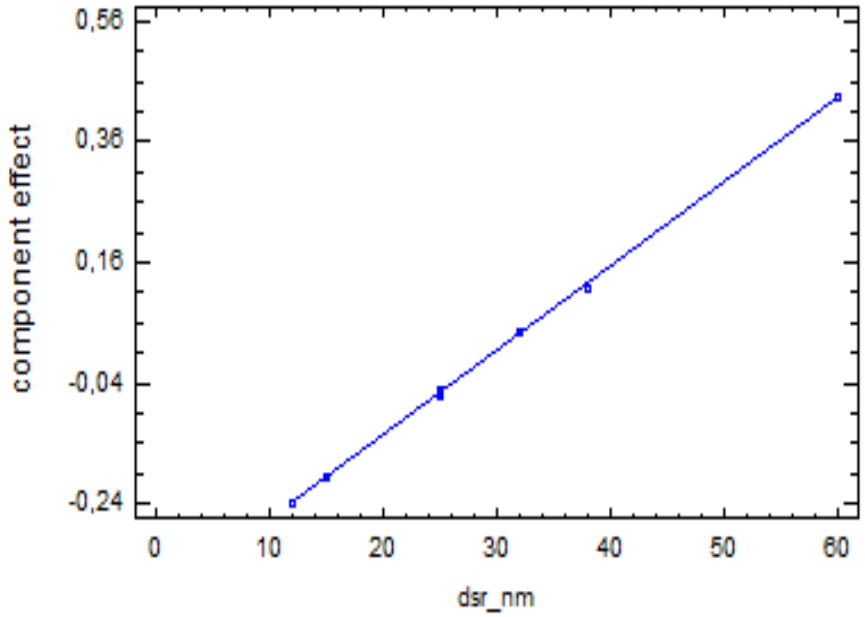
Результати показали, що утворення зв’язків Ag-S і водневих зв’язків активно бере участь в агрегації НЧ металу для використання при колориметричному виявленні тіраму. Таким чином, поверхнева функціональність Ag НЧ, що містить функціональні групи, є ключовим факторм у чутливості колориметричного виявлення тіраму.

Було виконано математичну обробку і корреляційний аналіз за показником межа виявлення меланіну від досліджуваних параметрів (табл. 6.17) для встановдення найбільш значимих факторів і побудовано регресійних моделей з урахуванням цих факторів при застсоуванні наносистем з органічними/неорганічними стабілізаторами.

Виходячи з результатів кореляційно-регресійного моделювання параметра від ряду досліджуваних факторів встановлено, що найбільш значущими

факторами для наносистем різного складку знижуються в ряду: dcp > дзета потенціал > $C_{НЧ}$.

Таблиця 6.17 – Кореляція між експериментальними та розрахунковими значеннями колориметричного визначення меланіну

<table>
<tr><td>Independent variables:
dsr_nm
ζ_potencial_mV
C_nch_ch_ml
dsr_nm*Z_potencial_mVdsr_nm*C_nch_ch_ml
ζ_potencial_mV*C_nch_ch_ml</td><td> 
</td></tr>
<tr><td colspan="2">Mezha_Tiram_mkm = 0,00925545 + 0,0139318*dsr_nm - 0,0124686*ζ_potencial_mV - 2,52629E-15*C_nch_ch_ml + 0,000635596*dsr_nm*ζ_potencial_mV + 2,33697E-16*dsr_nm*C_nch_ch_ml + 6,51126E-17*ζ_potencial_mV*C_nch_ch_ml, R^2 = 98,3</td></tr>
</table>

Дослідно-промислові випробування одержаних наносистем було виконано в рамках ТОВ «Перемога» при визначенні різних видів пестицидів, що використовувались при вирощуванні, дистриб'юції агропродукції для забезпечення якості відповідно до стандартів (Додаток Г).

6.5 Фотокаталітичні властивості плазмохімічно одержаних нанокомпозитів (модифікований титан (IV) оксид наночастинками металів

6.5.1 Фотокаталітичне розкладання барвників

Фотокаталітичні властивості матеріалів проявляються в окисленні та розкладанні шкідливих органічних речовин за рахунок утворення гідроксильних радикалів OH• на поверхні речовин-каталізаторів [130]. Одним із найбільш явних методів спостереження фотокаталітичної дії наноструктурованих матеріалів є знебарвлення різного роду органічних барвників від впливом випромінювання.

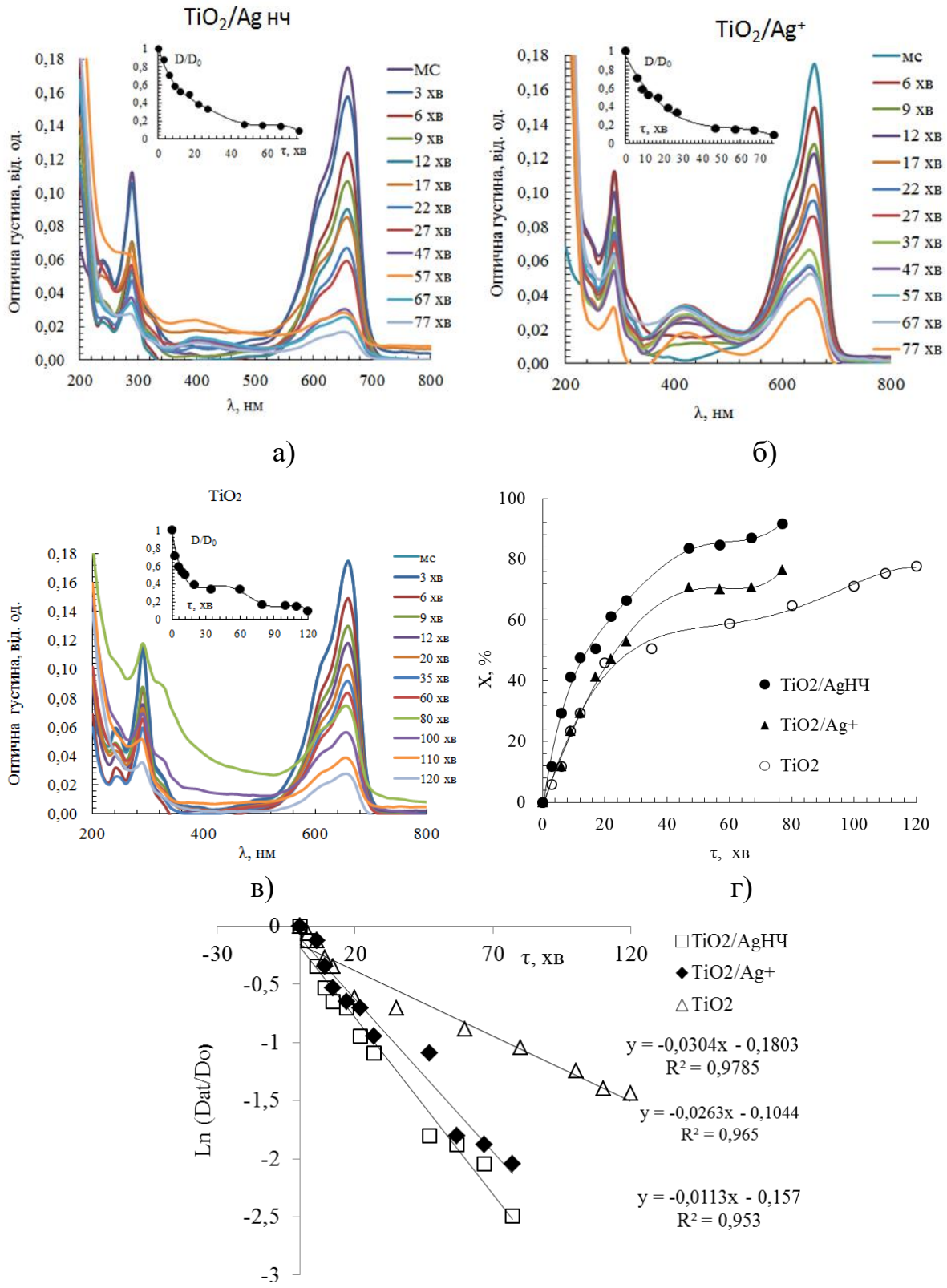
Для застосування барвника в якості модельного, необхідно, зокрема, щоб оптичний спектр поглинання продуктів розкладання помітно відрізнявся від спектра поглинання, характерного для вихідної речовини. Крім того, для оцінки швидкості фотодеградації по вимірюванню швидкості знебарвлення барвника необхідно, щоб знебарвлення відбувалося переважно в першій стадії розкладання, а активні форми (R^+ і R*) відрізнялися низькою стабільністю. Широко відомий модельний барвник метиленовий синій ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) застосовуваний в ряді робіт і рекомендований в стандарті ISO 10678: 2010 [208] для вимірювання ФКА. Хоча відомо, що МС може також протягом декількох перших стадій розкладатися без знебарвлення за механізмом N-деметилювання [208]. Отже, дослідження ФКА діоксиду титану, покритого «оболонкою» нанометалів в порівнянні з не модифікованим оксид титаном проведено за допомогою фотодеградації модельного розчину. Процес та ефективність гетерогенного фотокаталізу залежить як від технологічних параметрів процесу (кількості фотокаталізатора, довжини УФ-випромінювання, початкової концентрації і типу органічного полютанта, температури, pH, перемішування, наявності неорганічних солей та металів) та від власних властивостей фотокаталізатора, головним чином, від стану формування на його поверхні металу-допанту, кристалічної структури та морфології тощо. Для

підтвердження збільшення ФКА модифікованих метал-напівпровідникових наноструктур на першому етапі досліджень фотокаталітичної активної Уф-випромінювання здійснювали при УФ-А (λ=365 нм (320-380 нм) (промислове УФ-опромінення проводять при УФ-С λ=217 нм (100-280 нм). Досліджено ФКА одержаних композитів при різних технологічних умовах процесу. Фотокаталітичну активність нанокомпозитів оцінювали за зміною концентрації барвника при ультрафіолетовому (УФ) опроміненні.

На рис. 6.16 наведено спектри зміни концентрації модельного розчину барвника МС в залежності від тривалості процесу фотокаталізу для одержаного модифікованого титану (IV) оксиду у порівнянні з комерційним зразком та таким, що було одержано шляхом просочування фотокаталізатора водним розчином нітрат арґентуму.

На спектрі обидва основних піки поглинання метиленового синього розташовані при 292 і 664 нм завдяки бензольному кільцю та гетерополяроматичному зв’язку знижуються в процесі опромінення. Поступове зменшення поглинання при відповідних довжинах 264 нм, 292 нм та 664 нм відбувається за рахунок руйнування бензольних кілець тагетерополяроматичного зв’язку, характерним є і поступове знебарвлення початкового розчину до прозорого. Зникаючі піки в спектрах зі збільшенням тривалості опромінення в різному ступені свідчать про деградацію молекул барвника. З одержаних даних явно видно, що модифікований наночастинками срібла оксид титану є найбільш ефективним в порівнянні з комерційним оксид титаном і таким, що було одержано при модифіковані арґентум іонами за рівних експериментальних умов. Відтак розраховані значення константи швидкості реакції при використанні зразків ставлять: 0,03 $хв^{-1}$ $TiO_2/Ag_{цит}$; 0,026 $хв^{-1}$ TiO_2/Ag^+, 001 $хв^{-1}$ TiO_2/Ag.

Враховуючі одержані данні, послідуючі дослідженя щодо впливу основних параметрів фото каталітичної активності виконували при використанні виключно модифікованих зразків.



МС=2,5 мг/л, $TiO_2/Ag_{цит}$ =2,4 г/л, УФ-А (λ=365 нм)

Рисунок 6.16 – Зміна спектрів МС від тривалості опромінення у присутності зразків (а-в), ступінь розкладання МС (г), залежності LnD_τ/D_0 (д)

Досліджено вплив вихідної концентрації барвника на фотокаталітичну активність модифікованого НЧС оксид титану при збереженні рівних умов (TiO_2=2,4 г/л, струшування на шейкері). Результати досліджень представлено на рис. 6.17. Встановлено, що загальна закономірність розкладання модельного розчину МС зберігається і зі збільшення тривалості опромінення підвищує ступінь розкладання барвника при різних початкових концентраціях МС 1,25-10 мг/л. Також закономірним є те, що зменшення вихідної концентрації барвника у розчині дозволяє скоротити тривалість фотокаталізу для отримання більш високих показників ступеня розкладання МС. Відтак при значеннях 2,5 г/л ступінь розкладання становить 80% за 22 хв фотокаталізу; при 2,5 г/л – 90% за 7 хв; 5 г/л – 70% за 90 хв.

Досліджено вплив кількості фотокаталізатора на ефективність розкладання барвника. В літературних даних [93] автори при дослідженнях використовують фотокаталізатор в діапазоні 1,0-10 г/л. Дослідження було проведено при вмісті фотокаталізатора 1,2–7,2 г/л. На рис. 6.18 наведено спектр розкладання МБ(10 мг/л) при TiO_2/Ag =1,2 г/л. З рис. 6.19 видно, що досягти ступеня розкладання на рівні 80% при низькому вмісті фотокаталізатора (1,2 г/л) можливо при опроміненні розчину протягом 400 хв. Збільшення вмісту TiO2/Ag до 7,2 г/л суттєво збільшує ефективність фото каталізу: ступінь розкладання становить ~65% за 100 хв. Встановлено, що при знижені концентрації барвника до 5 мг/л закономірність впливу вмісту фотокаталізатора зберігається (рис. 6.18). Збільшення вмісту фотокаталізатора до 7,2 г/л не збільшує ефективність фотокаталізу пропорційно.

Таким чином, враховуючи одержані експериментальні данні встановлено, що доцільним є вміст фотокаталізатора не більше 1,2 г/л при вмісті барвника МБ 2,5-10 мг/л при здійсненні опроміненням (λ=365 нм) та збільшення тривалості процесу фотокаталізу. Відомо, що потужність опромінення та довжина хвилі опромінення впливає на швидкість та ефективність фотокаталізу. Відтак здійснення процесу фотокаталізу у більш жорстком УФ-С (λ=100-280 нм) є більш ефективним, проте і потребує більших економічних витрат.

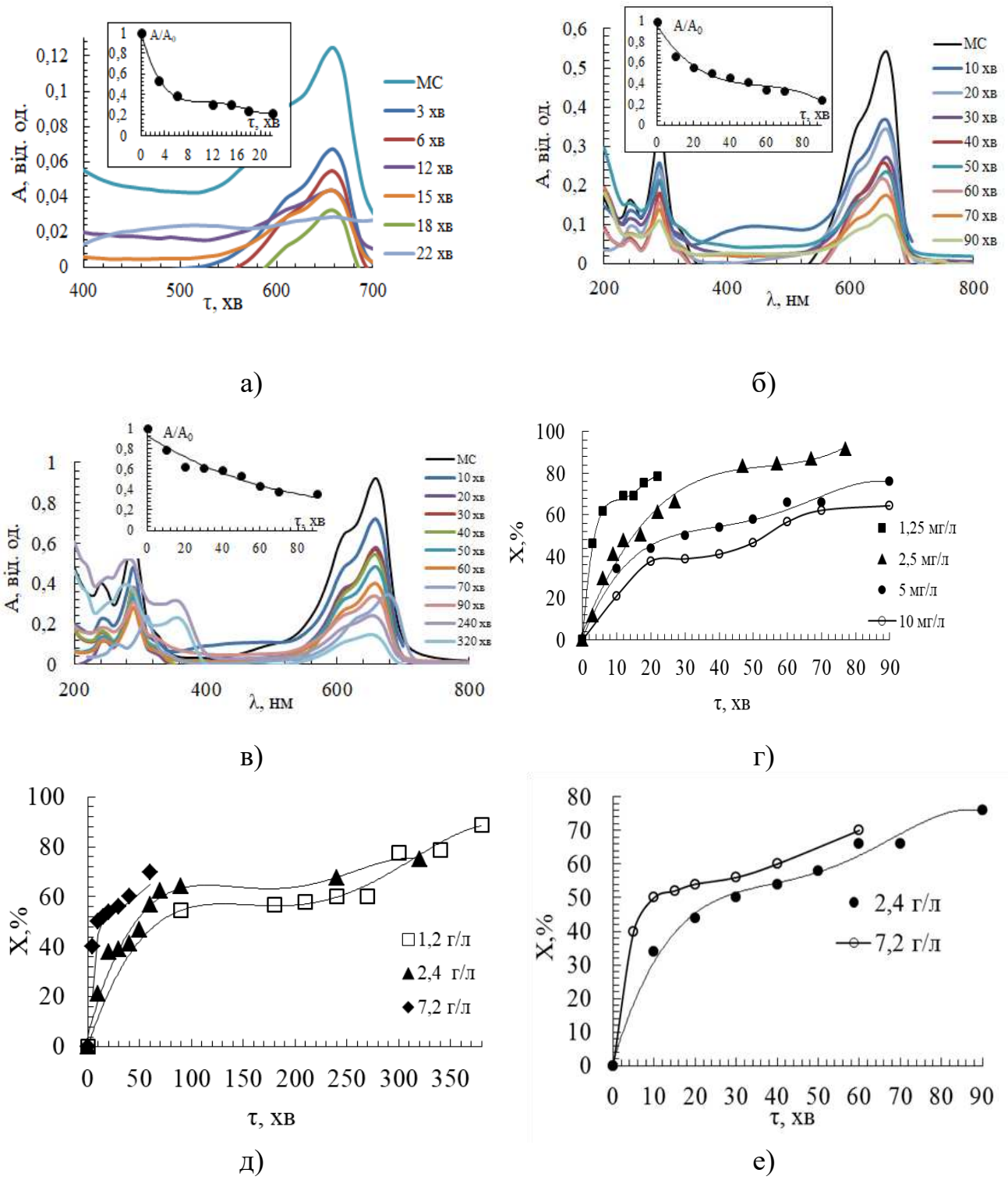
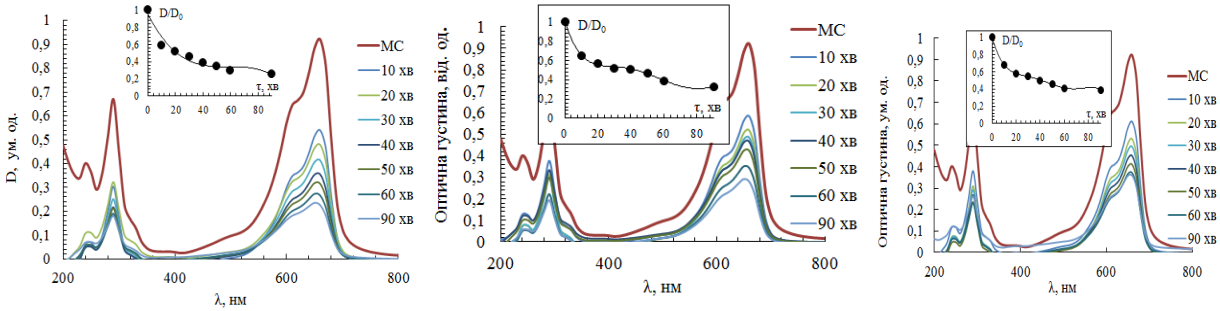
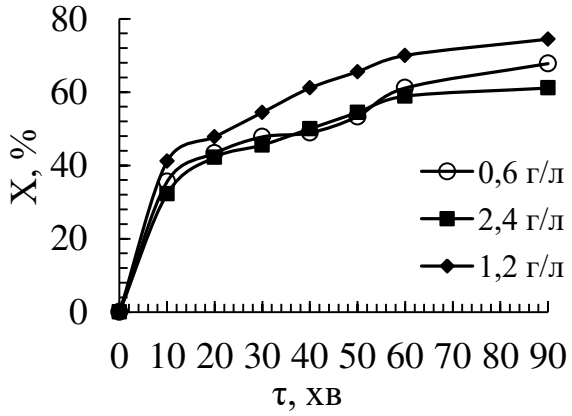


Рисунок 6.17 –Кінетичні спектри розкладання МС при різних початкових концентраціях МБ 1,25(а), 2,5 (б), 10,0 (в) мг/л (а-в) при $TiO_2/Ag_{НЧЦит}$ =2,4 г/л, λ=365 нм та узагальнені данні ступеня деградації (г), вплив кількості TiO_2/AgНЧ (1,2-7,2 г/л) на ефективність розкладання барвника при різних початкових концентраціях МС 10 мг/л (д) (Зміна спектрів модельного розчину МС від тривалості фотокаталізу) та МС 5 мг/л (е)

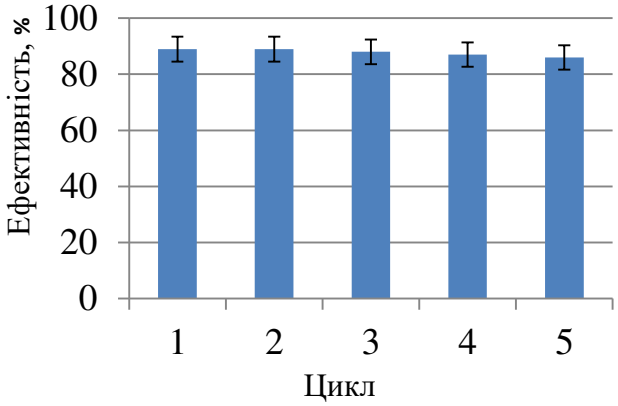
На другому етапі досліджень при збереженні всіх умов експерименту було досліджено розкладання МС при більш жорсткому УФ-опроміненні (УФ-С λ=217 нм). Результати досліджень приведено на рис. 6.18. Очікуваним є те, що результати фотокаталітичної дії (за показником ефективності розкладання) при використанні опромінення при 217 нм є найбільш ефективним і ступінь деградації барвника становить ~89% за тих же умов. Проте загальним є висновок про те, що отримані результати є близькими до тих, що було одержано при збільшені наважки 0,6-2,4 г/л. Було досліджено ефективність дії композитів протягом декількох циклів. Встановлено, що ефективність фотокаталізатора є незмінною протягом перших двох циклів та становить 89%; в подальших циклах ефективність трохи знижається проте не суттєво: 87-85%.



а)



б)



в)

МС=10 мг/л, $TiO_2/Ag_{НЧЦит}$ =0,6-2,4 г/л, λ=217 нм UV-C

Рисунок 6.18 – Зміна спектрів МС від тривалості фотокаталізу (а) та ступінь знебарвлення розчину (б), Вплив кількості циклів на ефективність розкладання барвника МС

Тобто можна стверджувати, що сформовані НЧ срібла не вимиваються після першого циклу фотокаталізу. Масспектрометричний аналіз використовувався для визначення ароматичних побічних продуктів фотоокислення МБ. На спектрах ідентифіються шість значущих значень m/z, які становлять 114,1, 101,7, 140,1, 123,9, 288,1 і 107,9 m/z при деградації МВ. Встановлено, що МВ був розкладений до продуктів з однокільцевою структурою, і в зразку спостерігалися три основні побічні продукти з однокільцевою структурою, які були при 124 m/z (амінохінон), 108 m/z (бензохінон) і 140 m/z (фенілсульфінат-іон). За вірогідним механізмом дії, в результаті опромінення після відокремлення метильних груп радикали ОН атакували подвійний зв'язок –N=N–, і ароматичні кільця продуктів деградували до однокільцевих структур, наприклад при 124 m/z (амінохінон) і 108 m/z (бензохінон) значення 114,1 і 101,7 m/z, що вказувало на те, що проміжні сполуки розкладалися до менших молекул, таких як група карбонових кислот. Після закінчення деградації барвника, ці карбонові кислоти перетворюються на вуглекислий газ, нітрат, сульфат, воду та хлор.

Механізм деградації МС під УФ-С-світлом можна пояснити на основі генерації пар електрон/дірка. Під опроміненням УФ-С світлом електрони з валентної зони (ВЗ) TiO_2 збуджуються до вищої зони провідності (ЗП), яка генерує позитивні дірки та негативні електрони на поверхні TiO_2. Час збудження електронно-діркової рекомбінації дуже короткий, що обмежує використання чистого рутилу TiO_2. Наночастинки Ag НЧ діють як поверхневі пастки, які можуть захоплювати електрони з ЗВ TiO_2 і запобігати електронно-дірковій рекомбінації. За присутності НЧ завдяки модифікованій конфігурації електрони з ЗВ збуджуються та переходять до вищого ЗП, залишаючи дірку (h+) у ВЗ TiO_2. Ці електрони далі рухаються від ЗП TiO_2 до наночастинок Ag і реагують з розчиненим киснем, утворюючи аніони супероксидних радикалів, які утворюють гідроксильні радикали після реакції з навколишньою H_2O [25]. З іншого боку, h+ у ВЗ реагує з адсорбованою водою або гідроксильними іонами

(OH−) і утворює більше OH-радикальних точкових радикалів. Ці OH радикали та O_2 є реакційноздатними і в основному відповідають за деградацію МС.

Вище було продемонстровано загальний вплив технологічних факторів процесу фотокаталізу та його переваги над немодифікованими зразками. Доцільним було визначення впливу типу використовуваних наносистем з урахуванням особливостей характеристик НЧ (dср, z-потенціал тощо) та технологічних показників фотокаталізу, як при дослідженні інших функціональних характеристик наносистем.

Було досліджено ФКА різних композитних матеріалів одержаних з різними типами стабілізаторів НЧ на різних видах барвників. Результати наведено на рис. 6.19. Загалом ступінь знебарвлення становить 70-95% для різних барвників та одержаних матеріалів і варіюються від типу наносистеми срібла та типу полютанта.

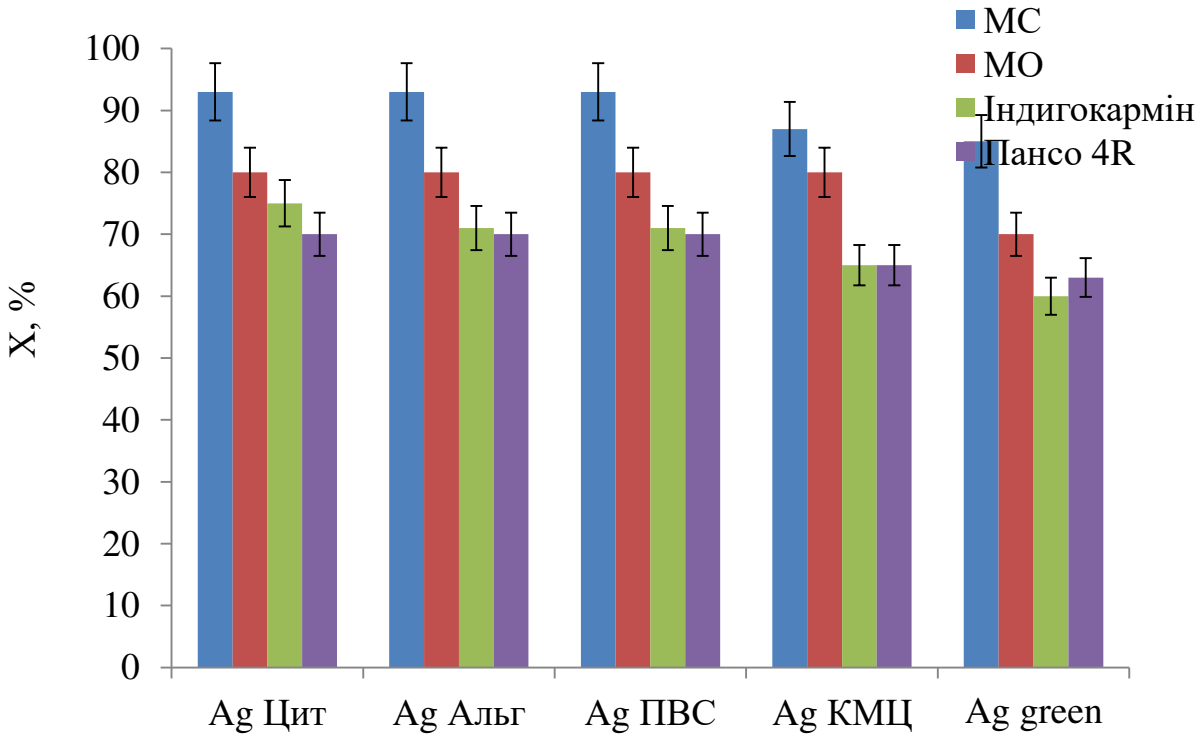
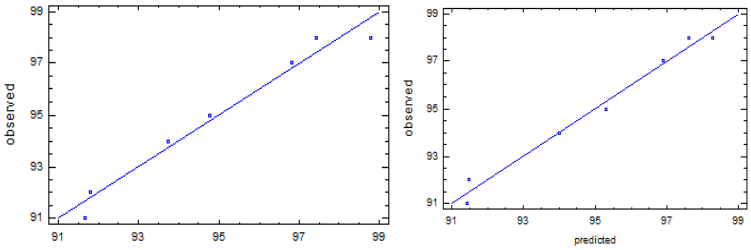


Рисунок 6.19 – Ступінь знебарвлення барвників одержаними композитними матеріалами

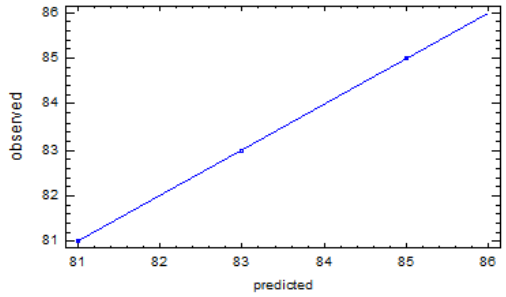
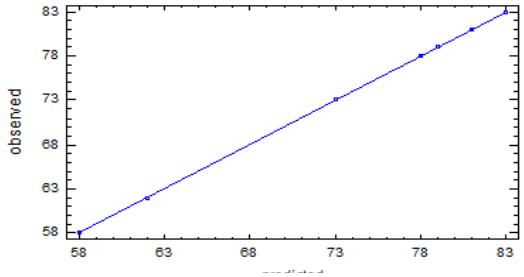
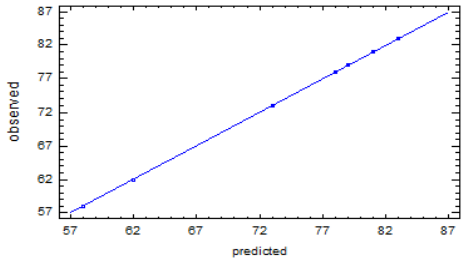
Можна зробити висновок, що все ж таки не зважаючи на однакові значення ШЗЗ, характеристики НЧ впливають на прояв фотокаталітичної активності. З використанням комплексу одержаних експериментальних даних за показником ступеня деградації барвників від ряду параметрів впливу (характеристики НЧ) було виконано математичну обробку і кореляційний аналіз для встановлення найбільш значущих факторів.

Було побуловано наступні регресійні моделі залежності ступеня розкладання різних видів модельних та комерційних барвників від досліджуваних факторів (табл. 6.18-6.19). Встановлено, що значущість факторів залежить від типу барвника, що є закономірними і добре відомим з закордонних та вітчизняних джерел. Для МС, МО значущість факторів знижуються в ряду: dcp > дзета потенціал > $C_{НЧ}$. Для Індігокармін, Panso 4R значущість факторів знижуються в ряду: dcp >дзета потенціал > $C_{НЧ.}$

Таблиця 6.18 – Кореляція між експериментальними та розрахунковими значеннями ФКА для різних видів полятантів

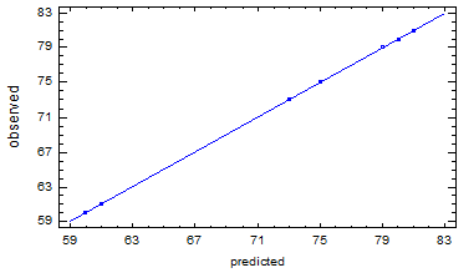
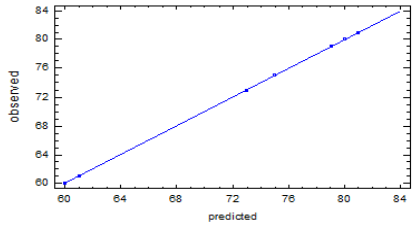
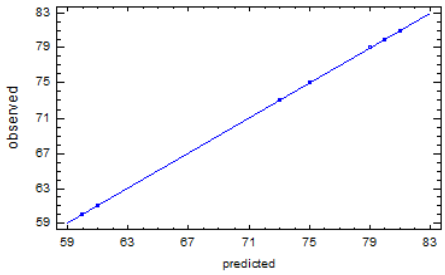
МС	
Independent variables: dsr_nm Massa_photokat_g_l ζ_potencial_mV dsr_nm Massa_photokat_g_l ζ_potencial_mV C_nch_ch_ml	
MS = 90,8037 - 0,361641*dsr_nm + 3,08781*Massa_photokat_g_l - 0,327577*ζ_potencial_mV, R^2=96,28 MS = 95,3379 - 0,482988*dsr_nm + 3,2862*Massa_photokat_g_l - 0,29835*Z_potencial_mV - 3,53615E-14*C_nch_ch_ml R^2=98,28	

Кінець табл. 6.18

МО	
MS = 90,8037 - 0,361641*dsr_nm + 3,08781*Massa_photokat_g_l - 0,327577*ζ_potencial_mV, R^2=96,28 MS = 95,3379 - 0,482988*dsr_nm + 3,2862*Massa_photokat_g_l - 0,29835*ζ_potencial_mV - 3,53615E-14*C_nch_ch_ml R^2=98,28	
Independent variables: Massa_photokat_g_l ζ_potencial_mV C_nch_ch_ml Massa_photokat_g_l*Z_potencial_mV Massa_photokat_g_l*C_nch_ch_ml ζ_potencial_mV*C_nch_ch_ml	
MO = 33,5213 + 6,26363*dsr_nm - 327,672*Massa_photokat_g_l - 1,21745*ζ_potencial_mV + 5,09203*dsr_nm*Massa_photokat_g_l + 0,145133*dsr_nm*ζ_potencial_mV - 4,75888*Massa_photokat_g_l*ζ_potencial_mV R^2=100	
Індігокармін	
Independent variables: Massa_photokat_g_l ζ_potencial_mV C_nch_ch_ml Massa_photokat_g_l*ζ_potencial_mV Massa_photokat_g_l*C_nch_ch_ml ζ_potencial_mV*C_nch_ch_ml dsr_nm Massa_photokat_g_l ζ_potencial_mV dsr_nm*Massa_photokat_g_l dsr_nm*ζ_potencial_mV Massa_photokat_g_l*ζ_potencial_mV	 
Indigokarmin = 82,0969 - 27,2059*Massa_photokat_g_l + 0,104981*Z_potencial_mV - 5,88928E-13*C_nch_ch_ml - 0,92047*Massa_photokat_g_l*ζ_potencial_mV + 2,12003E-13*Massa_photokat_g_l*C_nch_ch_ml - 1,38288E-14*ζ_potencial_mV*C_nch_ch_ml R^2=100 Indigokarmin = 5,50036 + 4,36474*dsr_nm - 148,162*Massa_photokat_g_l - 1,75252*ζ_potencial_mV + 1,6704*dsr_nm*Massa_photokat_g_l + 0,103856*dsr_nm*ζ_potencial_mV - 2,88794*Massa_photokat_g_l*ζ_potencial_mV R2=100	

Загальним висновком є те, що одержані композитні матеріали показали високий ступінь ФКА до широкого переліку модельних барвників і в подальшому можуть бути рекомендовані до використання у харчовій, косметичній промисловості тощо.

Таблиця 6.19 – Кореляція між експериментальними та розрахунковими значеннями ФКА для різних видів полятантів

Panso_4R	
Independent variables: dsr_nm ζ_potencial_mV C_nch_ch_ml dsr_nm*Z_potencial_mV dsr_nm*C_nch_ch_ml ζ_potencial_mV*C_nch_ch_ml	
Independent variables: Massa_photokat_g_l ζ_potencial_mV C_nch_ch_ml Massa_photokat_g_l*ζ_potencial_mV Massa_photokat_g_l*C_nch_ch_ml ζ_potencial_mV*C_nch_ch_ml	
Independent variables: dsr_nm Massa_photokat_g_l ζ_potencial_mV dsr_nm*Massa_photokat_g_l dsr_nm*ζ_potencial_mV Massa_photokat_g_l*ζ_potencial_mV	
Panso_4R = 216,708 - 5,11241*dsr_nm + 4,41411*ζ_potencial_mV - 1,8656E-12*C_nch_ch_ml - 0,165665*dsr_nm*ζ_potencial_mV + 2,45886E-14*dsr_nm*C_nch_ch_ml - 4,17228E-14*ζ_potencial_mV*C_nch_ch_ml R^2=100 Panso_4R = 78,6643 - 23,2168*Massa_photokat_g_l + 0,0126646*ζ_potencial_mV - 4,98384E-13*C_nch_ch_ml - 0,763577*Massa_photokat_g_l*Z_potencial_mV + 4,16421E-13*Massa_photokat_g_l*C_nch_ch_ml - 8,91924E-15*ζ_potencial_mV*C_nch_ch_ml R^2=100 Panso_4R = 27,3272 + 2,02449*dsr_nm - 19,9947*Massa_photokat_g_l - 0,888981*ζ_potencial_mV - 0,322096*dsr_nm*Massa_photokat_g_l + 0,0358807*dsr_nm*ζ_potencial_mV - 0,939319*Massa_photokat_g_l*ζ_potencial_mV R^2=100	

6.6.2 Фотокаталітичне розкладання лікарських та ветеринарних засобів

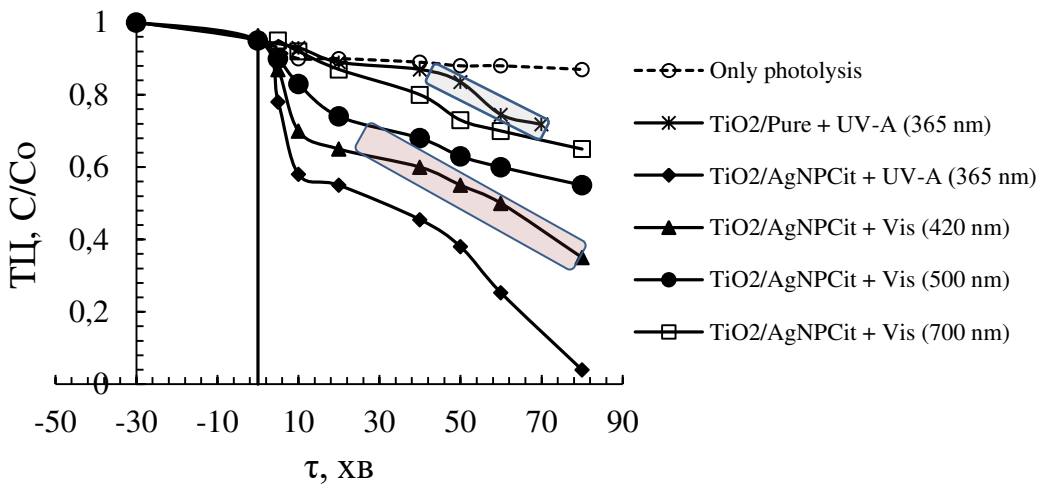
В умовах світової пандемії Covid-19 та, як наслідок, підвищеного використання фармацевтичної продукції у лікарнях та одночасно неконтрольованого і вкрай надмірного їх самостійного споживання населенням спостерігається надзвичайне підвищення їх залишків у стічних водах, а як наслідок у питній воді, що є загрозою для здоров'я оскільки збільшує резистентність до фармацевтичних речовин у населення та загалом становить важливу соціально-екологічну проблему. За даними маркетингових досліджень у майбутньому застосування ФП збільшиться ще більше у зв'язку зі зростанням рівня та якості життя, а також його тривалості [1]. Наразі відомо, що більшості випадків значна частина (до 95 %) ФР у незмінному вигляді експресується з організму людини та зі стічними водами поступають на міські очисні споруди. Директивою 2008/32/ЄС Європейського Парламенту і Ради від 11.03.2008 р приведено перелік речовин, боротьба із забрудненням якими вимагає першочергових заходів. Згідно з останній версії публікації та змін Директиви від 31.01.2012 він налічує 48 пріоритетних забруднювачів поверхневих та ґрунтових вод. Цей список постійно розширюється та доповнюється новими небезпечними речовинами. Низька ефективність та обмеженість традиційних методів (матеріалів) очищення водних середовищ саме від фармацевтичних сполук є очевидною.

Тому однією з основних актуальних прикладних проблем було вирішення питання обмеженої дії (функціональності) фотокаталізаторів для знешкодження фармацевтичних речовин (лікарських препаратів). Розглянуто ФКЕ одержаних композитних матеріалів при розкладанні модельних розчинів ЛП.

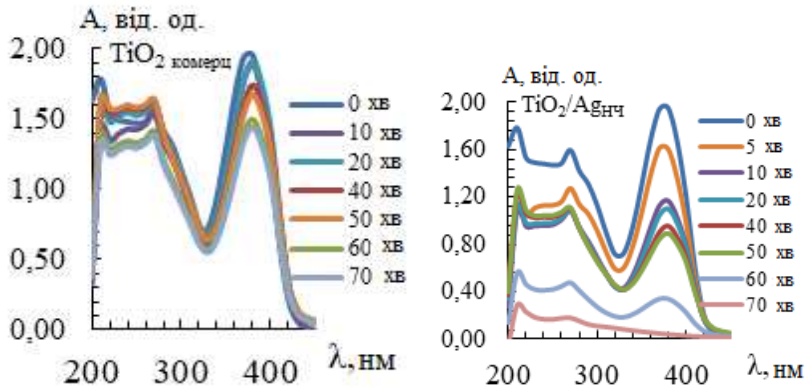
Тетрациклін (ТЦ) належить до антибіотиків, які звичайно застосовуються у медичній практиці. На першому етапі досліджень було досліджено принципову ефективність модифікованого оксид титану над не модифікованим фотокаталізатором у рівних експериментальних умовах.

Досліджено ефективність модифікованого наночастинками срібла оксиду титану з цитратним стабілізатором (при $C_{ТЦ}$= 100 мг/л) порівняно з немодифікованим фотокаталізатором за рівних експериментальних умов в ультрафіолетовому опроміненні УФ-А (λ=365 нм). Результати дослідження представлені на рис. 6.20 (а-в). З отриманих даних про зміну оптичної густини розраховано ступінь руйнування ТЦ і видно, що ступінь руйнування ТЦ в УФ-А (365 нм) за однакові проміжки часу в досліджуваних зразках (чистий TiO_2) та TiO_2/AgЦит НЧ) суттєво відрізняється. Отже, ступінь руйнування ТЦ модифікованим наносріблом оксидом титану становить близько 55,5 % за ~ 50 хв і ~ 98 % за 70 хв опромінення (рис. 6.20 в). При використанні немодифікованого промислового зразка оксиду титану швидкість руйнування ТЦ нижча і становить близько ~ 20% за той самий період.

Враховуючи продемонстровану ефективність плазмохімічно модифікованого оксиду титану порівняно з комерційним зразком, наступні дослідження проводилися без порівняння. Фотодеградація ТЦ над TiO_2/AgНЧ-Цит також була оцінена під різним видимим опроміненням: світлове опромінення (видиме) (420 нм, 500 нм, 700 нм) (рис. 6.20 а). Під час опромінення видимим світлом з довжиною хвилі 420 нм та 500 нм на TiO_2/AgНЧ/цит протягом 70 хв ефективність видалення ТЦ досягла 75,6 та 41,7 %, 31,1 % відповідно. Отримані дані показують, що ефективність фотодеградації ТЦ, хоча й зменшувалася зі збільшенням довжини світлової хвилі, все ж відбулася (причому ~ 20-40% ТЦ розкладалося за 70-80 хвилин фотокаталізу). Таким чином, фотокаталітичну деградацію ТЦ у видимому світлі при 500-700 нм можна віднести до Ag-сенсибілізації TiO_2. Досліджено кінетичні показники фотодеградації ТЦ. Як показано в табл. 6.18, кінетична модель псевдопершого порядку добре відповідає експериментальним даним при опроміненні світлом з довжинами хвиль 500 і 700 нм, забезпечуючи константи швидкості (значення k) $0{,}56\times10^{-2}$ $хв^{-1}$, $0{,}48\times10^{-2}$ $хв^{-1}$, відповідно для композиту TiO_2/Ag-Цит. Ці результати демонструють доцільність використання видимого світла для фотокаталітичної деградації ТЦ на композиті TiO_2.



а)



б) в)

Рисунок 6.20 – Ефективність фотодеградації ТЦ під світловим опроміненням з різними довжинами хвилі з вирахуванням ефективності адсорбції (а) і відповідно спектру для чистого TiO_2 (б) і композиту TiO_2/AgНЧ Цит(в) (Початкові умови: 100 мг/л ТЦ, 1,4 г/л TiO_2/AgНЧ, 25 °C).

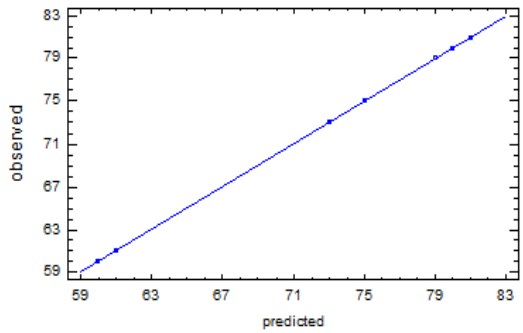
Аналогічний набір досліджень було виконано для композитів TiO_2/AgНЧ, отриманих з різними типами НЧ срібла (TiO_2/AgНЧ) плазмохімічним синтезом (табл. 6.20).

З використанням комплексу вище одержаних експериментальних даних було виконано математичну обробку і кореляційний аналіз за показником ступінь деградації від ряду досліджуваних параметрів для встановлення найбільш значущих факторів і побудовано регресійних моделей з урахуванням попередньо визначених значущих факторів. Було побудовано регресійні моделі залежності ступеня розкладання антибіотика від досліджуваних факторів (характеристик наночастинок) (табл. 6.21).

Таблиця 6.20 – Кінетичні константи швидкості та коефіцієнти кореляції деградації ТЦ над композитом TiO_2/AgНЧ/СТАБ

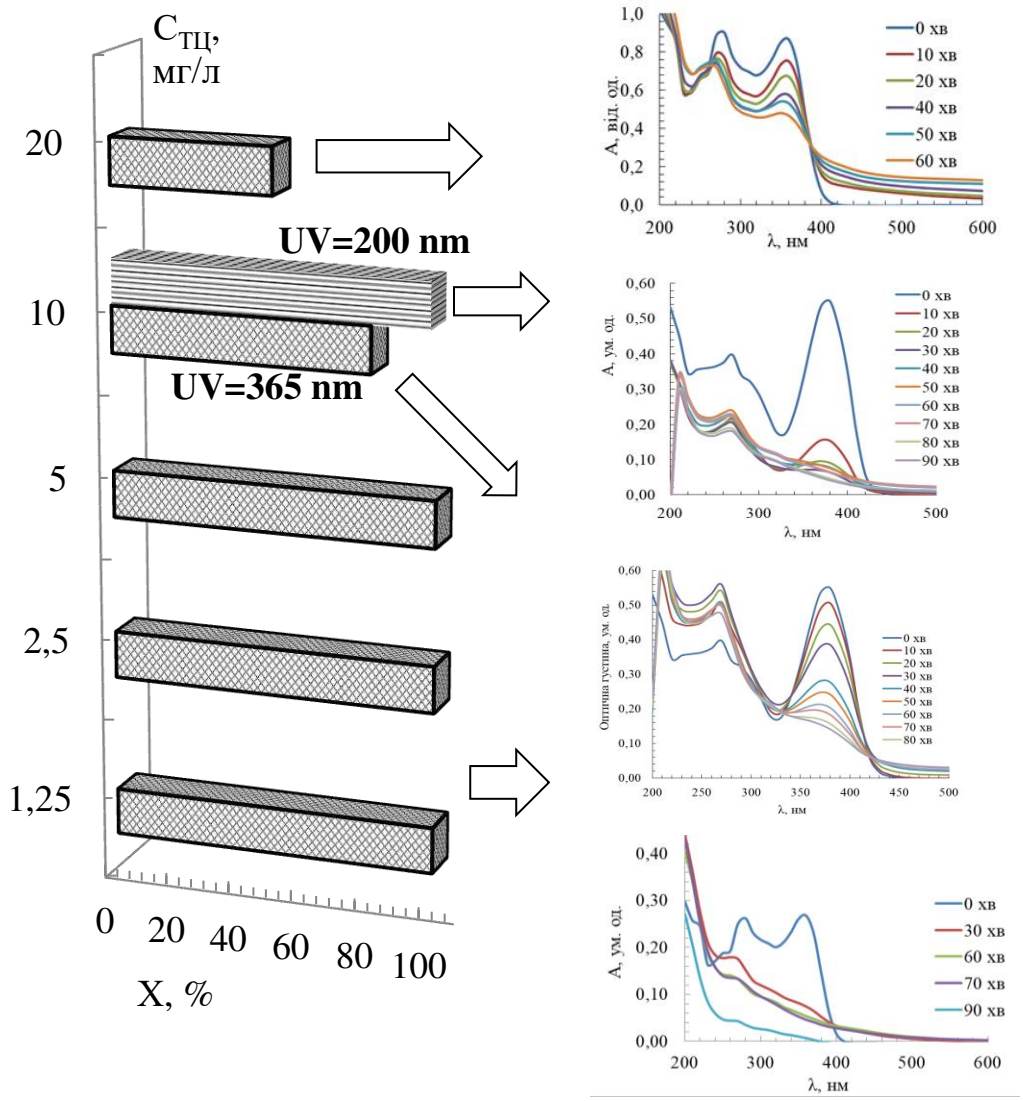
Зразок	λ, нм	k, $хв^{-1}$	(R^2)
TiO_2/AgНЧ-цит	365	$3,7 \times 10^{-2}$ (0–10 хв), $2,1 \times 10^{-2}$ (20–80 хв)	0,99 0,96
	420	$2,5 \times 10^{-2}$ (0–20 хв) $1,6 \times 10^{-2}$ (20–80 хв)	0,97 0,98
	500	$0,56 \times 10^{-2}$ (0-80 хв)	0,99
	700	$0,48 \times 10^{-2}$ (0-80 хв)	0,94
TiO_2/AgНЧ-Альг	365	$4,0 \times 10^{-2}$ (0–10 хв), $2,5 \times 10^{-2}$ (20–80 хв)	0,99 0,98
TiO_2/ AgНЧ-КМЦ	365	$4,1 \times 10^{-2}$ (0–10 хв), $2,7 \times 10^{-2}$ (20–80 хв)	0,99 0,97
TiO_2/ AgНЧ-ПВП	365	$3,9 \times 10^{-2}$ (0–10 хв), $2,9 \times 10^{-2}$ (20–80 хв)	0,99 0,98
TiO_2/AgНЧ Вторинні метаболіти	365	$2,9 \times 10^{-2}$ (0–10 хв)	
	500	$0,52 \times 10^{-2}$ (0–80 хв)	0,99

Таблиця 6.21 – Кореляція між експериментальними та розрахунковими значеннями ФКА для різних видів полятантів

Independent variables: Independent variables: dsr_nm Massa_photokat_g_l ζ_potencial_mV dsr_nm*Massa_photokat_g_l dsr_nm*Z_potencial_mV Massa_photokat_g_l*Z_potencial_mV	
ТЦ = 28,8292 + 3,12443*dsr_nm - 17,8911*Massa_photokat_g_l - 0,758980*Z_potencial_mV - 0,311085*dsr_nm*Massa_photokat_g_l + 0,0326609*dsr_nm*ζ_potencial_mV - 0,958228*Massa_photokat_g_l*ζ_potencial_mV R^2=100	

Виходячи з результатів кореляційно-регресійного моделювання параметра від ряду досліджуваних факторів встановлено найбільш значущі фактори, що знижуються в ряду: dcp > дзета потенціал > $C_{НЧ}$.

Загалом, гостра токсичність (EC_{50}) фармацевтичних сполук для водних і наземних організмів і дикої природи спостерігається, коли концентрація цих молекул знаходиться в діапазоні 1–100 мг/л, тому початкові концентрації ТС були обрані в цьому діапазоні (рис. 6.21).



а) б)

Рисунок 6.21 – Ефективність і кінетика фотодеградації ТК під різним типом опромінення (200 нм і 365 нм) з різною початковою концентрацією ТК (Початкові умови: 1,4 г/л TiO_2/AgНЧ цит, 25 °C).

Аналіз даних показує, що підвищення початкової концентрації антибіотика потребує збільшення тривалості фотокаталізу або використання більш жорсткого УФ-опромінення. Результати показали, що процес фотодеградації ТЦ включав такі реакції, як дегідроксилювання, N-деметилювання, дезамінування та розкриття кільця. Продукти зі значенням m/z 427, 414, 315, 287 утворилися в результаті деградації ТЦ. Проміжний продукт (m/z = 427) можна віднести до втрати гідроксильних груп. Продукт (m/z = 414) був пов'язаний із втратою C–NH_2 [41]. Під час фотокаталітичної деградації ці проміжні продукти далі окислювалися до низькомолекулярної органіки через серію дисоціюючих функціональних груп і процесів відкриття кільця, включаючи m/z = 287. В завершені, вищезгадані продукти мінералізувалися в нешкідливі неорганічні речовини, які повністю зруйнував структуру ТЦ (рис. 6.22 наведено – зміни токсичного індексу продуктів перетворення ТЦ).

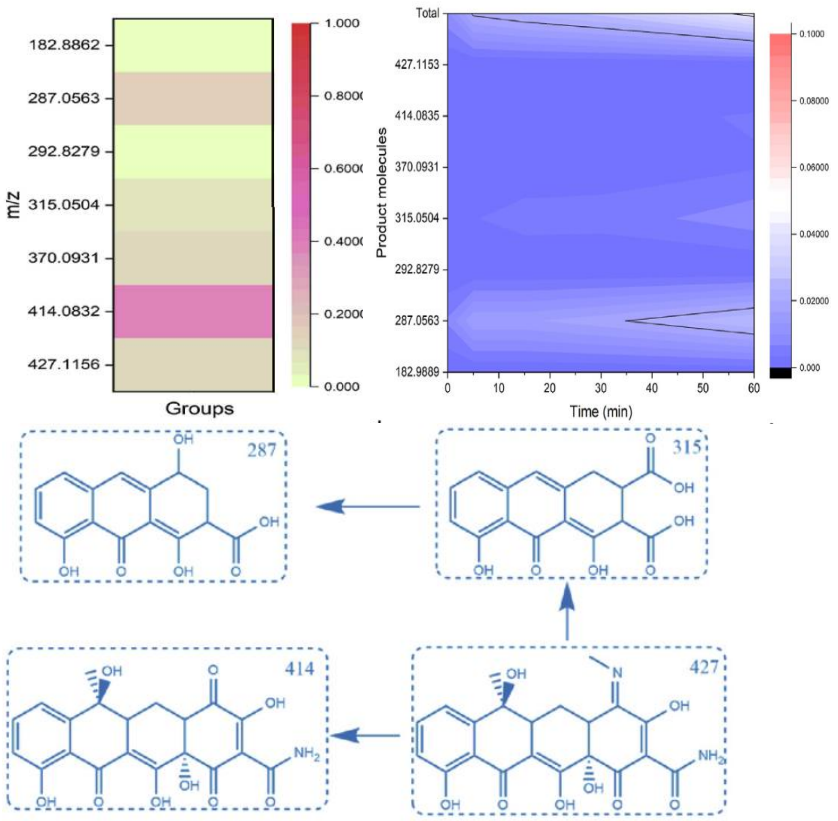


Рисунок 6.22 – Пропонований механізм деградації ТЦ композитами TiO_2/Ag із діаграмами відносної концентрації продуктів трансформації ТЦ та змінами токсичного індексу продуктів розкладення ТЦ [37]

Наразі диклофенак (ДФ) включений до списку препаратів попереднього контрольного у водних середовищах відповідно Рамкової директиви ЄС про води. Аналогічно вище наведеним дослідженням, що були проведені при використанні у якості досліджуваного лікарського засобу ТЦ, було виконано відповідні аналогічні експерименти і при розкладанні диклофенаку (ДФ). Дослідження було проведено із застосуванням різних типів стабілізаторів НЧ.

Отримані результати наведено на рис. 6.23-6.24.

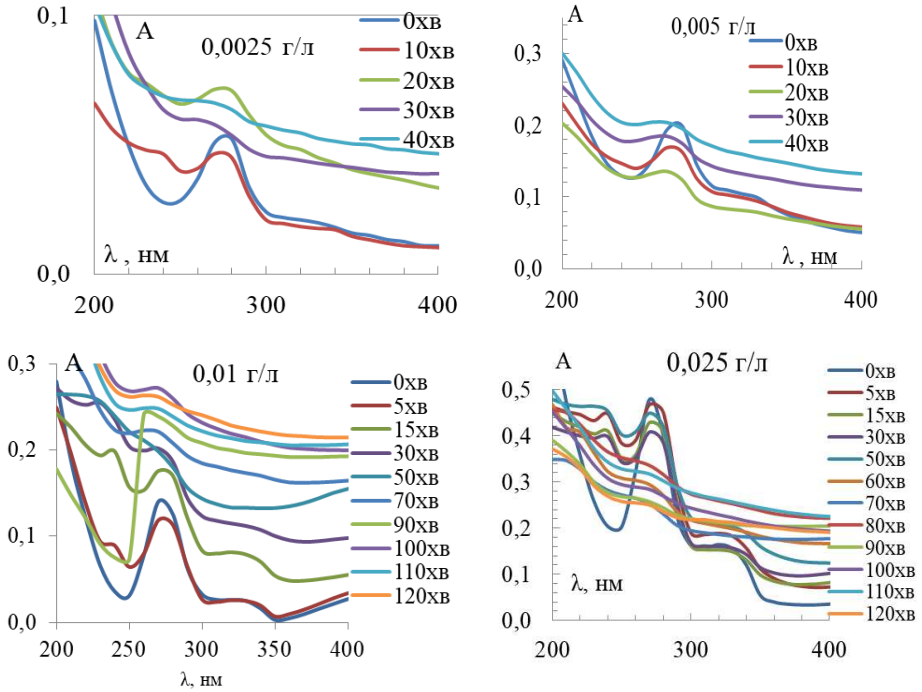


Рисунок 6.23 – Зміна спектрів поглинання ДФ під дією УФ-опромінення в присутності фотокаталізатора ($TiO_2/Ag_{ПВП\ НЧ}$)

За одержаними данними можна зробити ряд висновків: модифіковані композити є ефективними до фотокатітичного розкладання фармацевтичного препарату ДФ (70-98% за 100-120 хв при різних $C_{ДФ}$) в широкому діапазоні УФ-опромінення (217-365 нм); ступінь розкладення закономірно залежить від вихідної концентрації ДФ та типу опромінення; використання фотокаталізатора проточного типу дозволяє значно зменшити тривалість фото каталізу (до 1 год.); тип стабілізатора НЧ вплинає на кінетику розкладання НЧ.

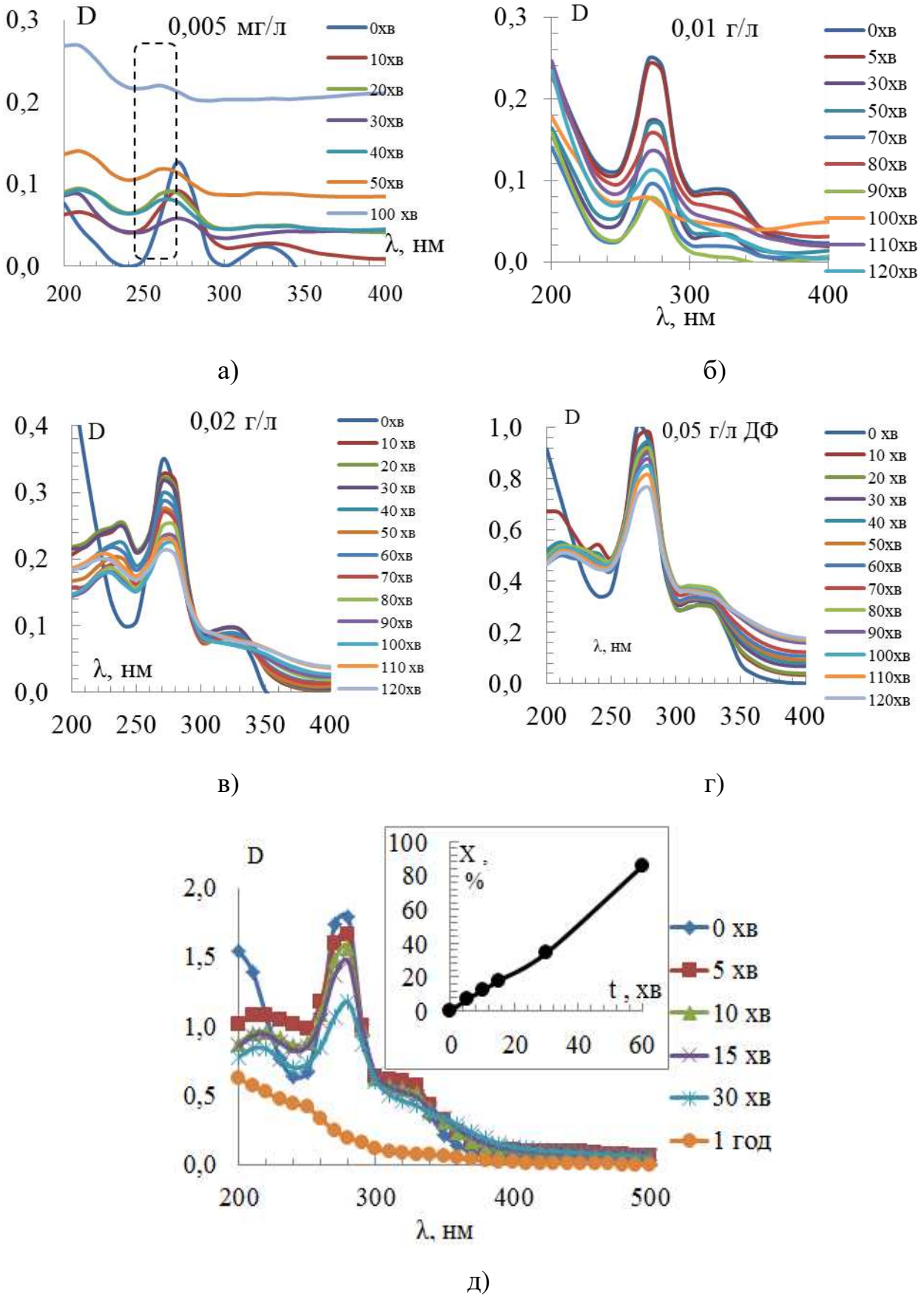


Рисунок 6.24 – Зміна спектрів ДФ під УФ-опромінення в присутності $TiO_2/Ag_{цитр\ НЧ}$ в реакотрі періодичного (а-г) та в реакторі проточного типу (д)

Аналогічно вище наведеним дослідженням, що були проведені при використанні у якості досліджуваного забруднювача ТЦ, було виконано відповідні аналогічні експерименти та при розкладанні ЦП – ципрофлоксацину (ЦП). Ефективність зразків фотокаталізатора було досліджено в умовах проточного фотоопромінення при використанні реактора Екософт при наступних експериментальних умовах: (ЦП= (1,25-20,0 мг/л)), наважка фотокаталізатора 0,04 г/л (рис. 6.25). Отримані результати є очікуваними та закономірними: збільшення тривалості фотокаталізу (10-100 хв) і зниження початкової концентрації ЦП сприяє збільшенню ступеня руйнування ЦП.

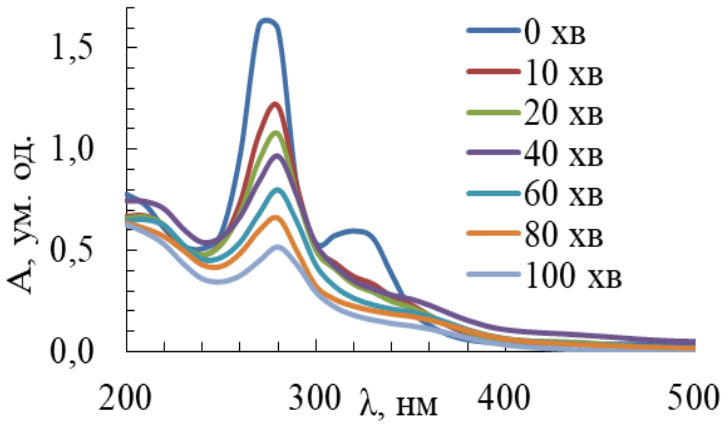


Рисунок 6.25 – Залежність зміни спектрів та розрахованого ступеня руйнування ЦП (вставка) від тривалості фото каталізу ($TiO_2/Ag_{цитр\ НЧ}$)

Узагальнені данні ФКА одержаних композитів наведено на рис. 6.26.

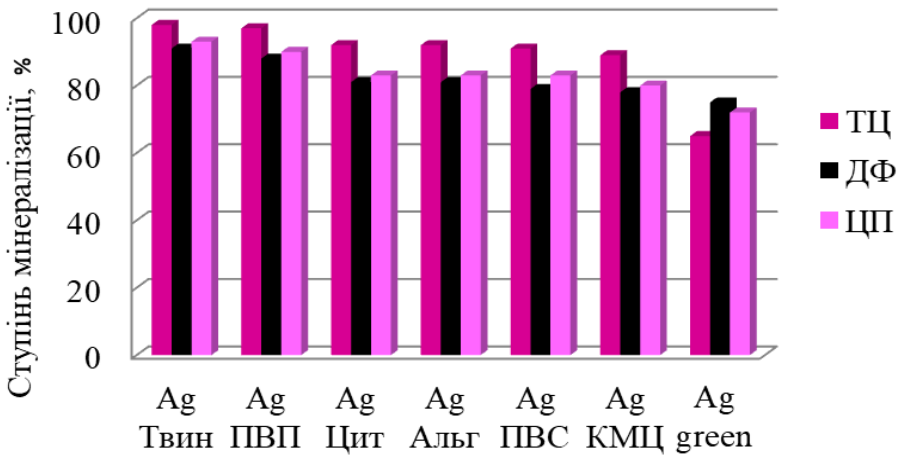


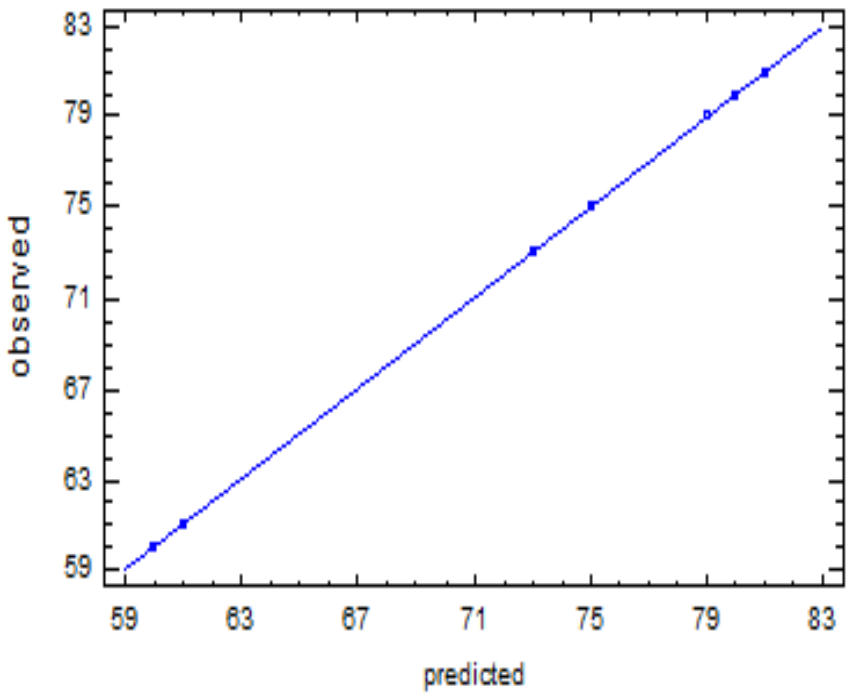
Рисунок 6.26 – Ступінь мінералізації ЛП одержаними композитними матеріалами

Загалом всі досліджувані системи показали високий ступінь руйнування ЛП (~96-98%).

З використанням комплексу вище одержаних експериментальних даних було виконано математичну обробку і кореляційний аналіз за показником ступінь деградації від ряду досліджуваних параметрів для встановлення найбільш значущих факторів і побудовано регресійну модель з урахуванням попередньо визначених значущих факторів.

Було побудовано регресійну модель залежності ступеня розкладання антибіотика від досліджуваних факторів (характеристик наночастинок).

Таблиця 6.22 – Кореляція між експериментальними та розрахунковими значеннями ФКА для різних видів полятантів

<table>
<tr><td>Independent variables:
Independent variables:
dsr_nm
Massa_photokat_g_l
ζ_potencial_mV
dsr_nm*Massa_photokat_g_l
dsr_nm*ζ_potencial_mV
Massa_photokat_g_l*ζ_potencial_mV</td><td> 
</td></tr>
<tr><td colspan="2">TC = 27,3898 + 2,93175*dsr_nm - 18,3311*Massa_photokat_g_l - 0,731190*ζ_potencial_mV - 0,291081*dsr_nm*Massa_photokat_g_l + 0,0326609*dsr_nm*ζ_potencial_mV - 0,968118*Massa_photokat_g_l*ζ_potencial_mV R^2=98,1</td></tr>
</table>

Випробування плазмохімічно одержаних метал-напівпровідникових наноструктур у системах фотокаталітичного розкладання фармацевтичних препаратів та барвників проводили на модельних розчинах (в наближених до пілотних умов), реальних стічних та технологічних водах на підприємстві «Флюїд менеджмент СИСТЕМС» (м. Київ), ТОВ «Бердянський мясокомбінат» тощо. Результати випробувань приведено у відповідних актах (Додаток Д).

Таблиця 6.23 – Результати випробувань фотокаталітичних наноматеріалів

Підприємство	Показник	До очищення	Після очищення
ТОВ «Бердянський мясокомбінат»	Е 124	20 мг/дм^3	0 мг/дм^3 (кольоровість)
ТОВ «Флюїд менеджмент СИСТЕМС», Київ	Барвник	10 мг/дм^3	0 мг/дм^3 (кольоровість)

Умови проведення та основні результати дослідно-промислових випробувань наведено у табл. 6.23 та відповідних актах (додаток Д).

6.7 Висновки за розділом

1. Досліджено функціональні властивості (антибактеріальні, каталітичні, антиоксидантні, сенсорні) наносистем плазмонних металів (наночастинки Ag, Au) та їх біметалічних композицій типу сплав Ag-Au та «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}Ag_{оболонка}$, $Ag_{ядро}Au_{оболонка}$) та встановлено залежність їх прояву від складу, структури та фізико-хімічних характеристик плазмохімічно одержаних наносистем.

2. Дослідження антимікробних властивостей різними методами свідчать про виражену антимікробну активність одержаних монометалічних та біметалічних наносистем металів проти широкого переліку. Антимікробна дія до грам-негативних штамів E. coli та P. aeruginosa за МІК та МБК становить на рівні 12,5-40,0 мкг/мл та 32,0-160,0 мкг/мл, відповідно і зменшується в ряду: Agцит ≥Aggreen.> Agкмц > Agальг ≥ AgПВП ≥ AgПВС > Agтвин. Антимікробна дія до грам-позитивного штаму S. Aureus МІК становив 31,0-310 мкг/мл та зменшується в ряду: Agцит ≥Aggreen> Agкмц > Agальг ≥ AgПВП ≥ AgПВС > Agтвин. Антифунгіцидна дія до C. albicans зменшується в ряду подібному вище МФК зменшувалась в ряду: Agцит ≥Aggreen.> Agкмц > Agальг ≥ AgПВП ≥ AgПВС > Agтвин.

На підставі данних математичної обробки і корреляційного аналізу за показником зони затримки росту від досліджуваних параметрів наносистем встановлено найбільше значимі фактори для прояву антимікробних властивостей наносистемами: для органічних/неорганічних стабілізаторів – «склад наносистеми (AgНЧ>$Au_{ядро}Ag_{оболонка}$> Au-Agсплав> AuНЧ)» > «$d_{ср}$НЧ»> «тип стабілізатора» > «z-потенціал»; для вторинних метаболітів рослинної сировини: «склад наносистеми» > «$d_{ср}$НЧ» > «ЗВПФС».

3. Дослідження антиоксидантних властивостей різними методами свідчить про виражену антирадикальну активність одержаних монометалічних та біметалічних наносистем металів. антиоксидантна активність дисперсій

наночастинок проявляється виключно при використанні як стабілізаторів екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини: виноград (*Vitis*), апельсин (*Citrus)*, яблуко *(Rosaceae*), банан *(Musaceae*) на рівні ~50–90% для концентрацій наносистем 0,12-1,5 мг/мл.

Встановлено, що антиоксидантна активність плазмохімічно одержаних наносистем із застосуванням вторинної рослинної сировини корелює з загальним вмістом поліфенольних сполук (ЗВФС), флавоноїдів (ЗВФ) та антиоксидантною активністю індивідуальних поліфенольних сполук екстрактів і зменшується в ряду: НЧ/виноград *(Vitis)*> НЧ/апельсин (*Citrus*)> НЧ/персик (*Prunus persica*)> НЧ/слива (*Prunus domestica*) > НЧ/яблуко (*Rosaceae*)> НЧ/банан (*Musaceae*).

5. Дослідження каталітичної активності здійснювали в модельних умовах за присутності відновника натрій боргідрату та органічних сполук ряду: нітрофеноли (4-нітрофенол, 2-нітрофенол), індикатори/барвники (метиленовий синій, метилоранж, індигокармін (Е 132), барвник Е 124 (Понсо 4R)). Дослідженнями щодо взаємозв'язку складу/структури наносистем з каталітичними властивостями шляхом співсталення експериментальних даних констант розкладання різних типів модельних сполук встановлено ряд факторів і закономірностей: 1) біметалічні наносистеми проявляють вищі значення каталітичної активності у порівнянні з монометалічними наносистемами при загальному збереженні розміру наночастинок незмінними незалежно від типів стабілізаторів; каталітична активність НЧ знижується в ряду (за константою швидкості розкладання: НЧ$Au_{ядро}Ag_{оболонка}$>НЧAu/Ag сплав > НЧAu> НЧAg; 2) для Б-НЧ складу $Au_{ядро}$-$Ag_{оболонка}$ каталітична реакція посилюється зі збільшенням розміру ядра Б-НЧ. Дослідження щодо взаємозв'язку і впливу фізико-хімічних характеристик на прояв каталітичних властивостей наносистем із застосуванням математичної обробки і кореляційного аналізу свідчать про наступні критеріальні фактори, значущість яких знижується в ряду: «*склад наносистеми (*$Au_{ядро}Ag_{оболонка}$ *> Au/Ag сплав> Au > Ag)*»> «*розмір ядра Б-НЧ*»> «*середній розмір НЧ*».

6. Визначено основні оптичні характеристики (чутливість в нм/RIU) одержаних монометалічних та біметалічних наночастинок типу «ядро-оболонка» залежно від розміру ядра та оболонки НЧ (рис. 14). Результати свідчать, що для біметалічних наночастинок складу $Ag_{ядро}$-$Au_{оболонка}$ збільшення чутливості у 1,2–2,2 раза спостерігається для двох типів структур: при $r_{ядра}$=15±3 нм і $r_{обол}$=5±2,1 нм; при $r_{ядра}$=20±3 нм і $r_{обол}$=6±2,1 нм. Збільшення чутливості для Б-НЧ $Au_{ядро}$-$Ag_{оболонка}$ у 2–3 рази спостерігається для низки складів: при $r_{ядра}$=15±5 нм і $r_{обол}$=5±2,1 нм; $r_{ядра}$=20±3 нм і $r_{обол}$=10÷20 ± 2,1 нм; $r_{ядра}$=25±3 нм і $r_{обол}$=15÷20 ± 1,1 нм.

Здійснено комплекс досліджень щодо визначення колориметричних властивостей плазмохімічно одержаних дисперсій наночастинок. Дослідження здійснювали в модельних умовах із використанням речовин: меламіну та пестициду (тирам), які відповідно до європейських вимог підлягають контролю у продукції харчової та агропромисловостей. Дослідження щодо взаємозв'язку і впливу фізико-хімічних характеристик на прояв колориметричних властивостей наносистем, із застосуванням математичної обробки і кореляційного аналізу свідчать про наступні критеріальні фактори значущість яких знижується в ряду: «*тип стабілізатора*»> «*заряд поверхні НЧ*» > «*середній розмір НЧ*».

7. Дослідженнями щодо взаємозв'язку складу/структури наносистем з фотокаталітичними властивостями шляхом співсталення експериментальних данних констант розкладання різних типів модельних сполук здійснено ряд висновків і закономірностей: встановлено, що біметалічні наносистеми типу сплав Ag-Au та «ядро-оболонка» $Au_{ядро}Ag_{оболонка}$ демонструють підвищені в порівнянні з монометалічними металами фотокаталітичні властивості; встановлено, що прояв антимікробних властивостей композитів корелює з відповідними показниками дисперсій наносистем.

8. Науково обґрунтовано і експериментально підтверджено залежність функціональних властивостей наносистем від їх фізико–хімічних характеристик та складу.

Визначено пріоритетність впливу характеристик одержаних наносистем на повноту прояву їх функціональних властивостей: антимікробні властивості – «*склад наносистеми*»> «*дзета-потенціал*»> «*dcpНЧ*»; антиоксидантні властивості – «*загальний вміст поліфенольних сполук (ЗВФС) та флавоноїдів (ЗВФ) в екстрактах рослинної сировини*»; каталітичні – «*склад наносистеми*» > «*розмір НЧ/розмір ядра*»; оптичні – «*склад наносистеми*» > «$d_{ядра/оболонкиНЧ}$»;

Результати досліджень, наведених в розділі 6, викладені в роботах [413, 446, 506-515].

РОЗДІЛ 7
ЗАСТОСУВАННЯ ОДЕРЖАНИХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ НАНОСИСТЕМ

На підставі проведених досліджень визначено фізико-хімічні основи та технологічні умови, що дозволяють керування процесом одержання наносистем різного компонентного складу з затребуваними морфологічними/розмірними характеристиками із використанням широкого переліку реагентів стабілізаторів. Як було встановлено, розгалужений перелік використовуваних стабілізаторів, обумовлює не однаковість фізико-хімічних характеристик плазмохімічно одержаних наночастинок і, як наслідок, різний ступінь прояву антибактеріальних, антиоксидантних, сенсорних, тощо властивостей. Це дозволяє здійснювати найбільш оптимальний підбір наносистеми для практичного використання у конкретно вибраній галузі.

Виробництво наносистем благородних металів та композитних матеріалів на їх основі належить виключно до малотоннажних виробництв. І світові підприємства-лідери з комерціалізації наносистем дорогоцінних металів, реалізують його виробництво під замовлення без довгострокового зберігання та накопичення на складах. Крім того, з урахуванням вартості вихідної сировини основні галузі практичного застосування наносистем благородних металів повинні включати фактори рентабельності: однозначно отримувати продукт з високим показником доданої вартості, тоннажність витрат наноматеріалів має бути низькою, продукція має бути спрямованою на підвищення якості та безпеки життя людини.

Тому враховуючи ці фактори та на підставі світових маркетингових звітів та прогнозів ринку наноматеріалів до 2025 року основними галузями застосування наноматеріалів благородних металів є: медична галузь, косметична промисловість, фармацевтична промисловість, харчова промисловість, аналітичне визначення полютантів харчової продукції тощо.

В цьому розділі наведено дослідження щодо прикладів практичного використання синтезованих функціональних наноматеріалів у різних галузях. Також надано техніко-економічну оцінку використання одержаних наноматеріалів у різних галузях.

7.1 Технологічні схеми плазмохімічного одержання наносистем різної конфігурації

Визначена в попередніх розділах наявна схожість параметрів синтезу монометалічних дорогоцінних металів золота та срібла та біметалічних сполук (тривалість синтезу, початкові концентрації, відсутність корегування pH синтезу) дозволяє створити уніфіковану технологічну схему одержання наносистем металів. Необхідність розробки уніфікованої технологічної схеми отримання метеріалів є цілком обґрунтованим рішенням внаслідок малотонажності даного виробництва. Таким чином значно зменшуються витрати на закупівлю потрібного обладнання й устаткування та значно зменшує необхідні площі для розміщення даного обладнання. На підставі визначених технологічних параметрів одержання наносистем благородних металів було розроблено узагальнену технологічну схему синтезу наносистем (колоїдних розчинів монометалічних та біметалічних сполук).Основними стадіями отримання наносистем благородних металів способом плазмової обробки є:

1. Підготовка водопровідної води з одержанням дистильованої води;

2. Формування водних розчинів прекурсору (Ag^{+}/або (та) Au^{3+}) та стабілізаторів затребуваного типу;

3. Зниження тиску в газорідинному плазмохімічному реакторі для отримання плазмового розряду;

4. Обробка суміші водних розчинів реагентів розрядом контактної нерівноважної плазми в плазмохімічному газорідинному реакторі. Тривалість синтезу визначається конфігурацією реактора.

5. При одержанні композитів до суміші реагентів вноситься матеріал (Me_xO_y), що підлягає модифікуванню шляхом нанесення на його поверхню наночастинок благородних металів. методом «in-sute» (на поверхню). На підставі розглянутих стадій розроблена технологічна схема одержання наносисетм колоїдних розчинів металів (рис. 7.1-7.2).

Розглянемо детальніше стадії отримання монометалічних нанодисперсій срібла/золота способом плазмової обробки розчинів прекурсорів та композитних матеріалів. 1) Підготовка водопровідної води. На даній стадії проводять одержання дистильованої води; 2) Формування водних розчинів прекурсору і стабілізатора та їх суміші.Процес синтезу продукту починається з приготування вихідних реактантів у змішувачах 4, 5 куди реактанти (прекурсор/арґентум нітрат) та (стабілізатор за вибором) з подаються з баків (2, 3 відповідно) з додаванням (дистильованої, хімічно чистої) води із інтенсивним перемішуванням. Підготовка реагентів-стабілізаторів за необхідністю здійснюється у змішувачі (5) з підігрівом оскільки ряд реагентів стабілізаторів швидше розчиняються у воді при підігріві до 40°С. Далі із змішувачів (4, 5) в змішувач з мішалкою (8) подається визначені об’єми реагентів для забезпечення співвідношення (мольного) Ag^+/:Стабілізатор [1]:[0,5-1] залежно від типу стабілізатора та перемішується протягом 15-25 хв. за кімнатної температури. 3) Зниження тиску в газорідинному плазмохімічному реакторі для отримання плазмового розряду. Готовий розчин прекурсор/стабілізатор з збірника (8) подається в газорідинний плазмохімічний реактор (10). Для отримання плазмового розряду спочатку закривають вентилі, за допомогою вакуум насоса (11) знижують тиск в системі і на електроди реакторів за допомогою джерела живлення подають необхідну напругу; 4) Обробка розчинів контактною нерівноважною плазмою в плазмохімічному газорідинному реакторі.

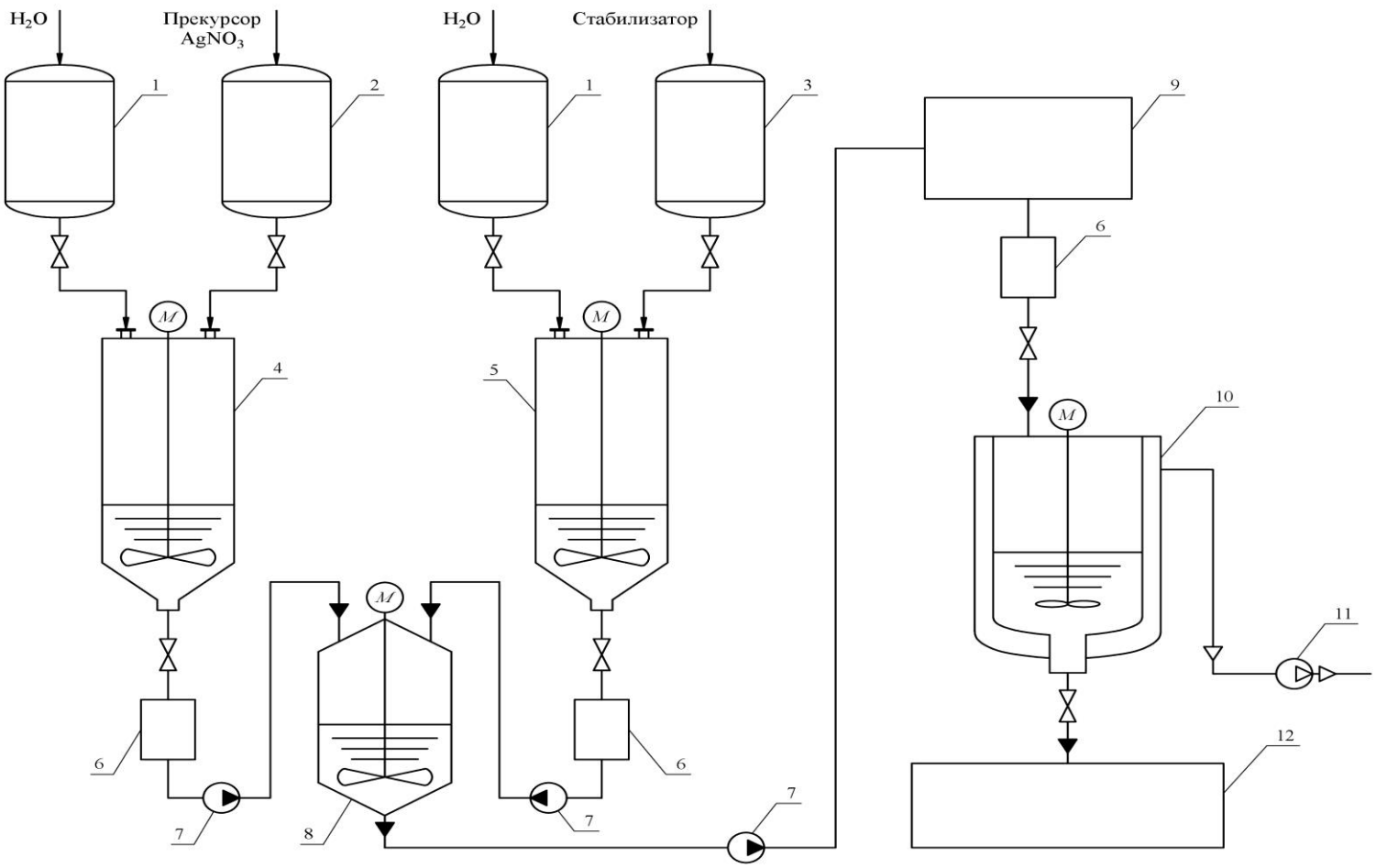


Рисунок 7.1 – Принципова технологічна схема одержання нанодисперсій срібла/золота:
1 – бак з дистильованою водою; 2 – бак з сіллю (нітрат арґентуму); 3 – бак з реактантом стабілізатором;
4, 8– змішувач без підігріву; 5 – змішувач з підігрівом, 6 – дозатор; 7 -– насос, 9 – збірник, 10 – плазмохімічний реактор,
11 – вакуум-насос; 12 – ємність готового продукту

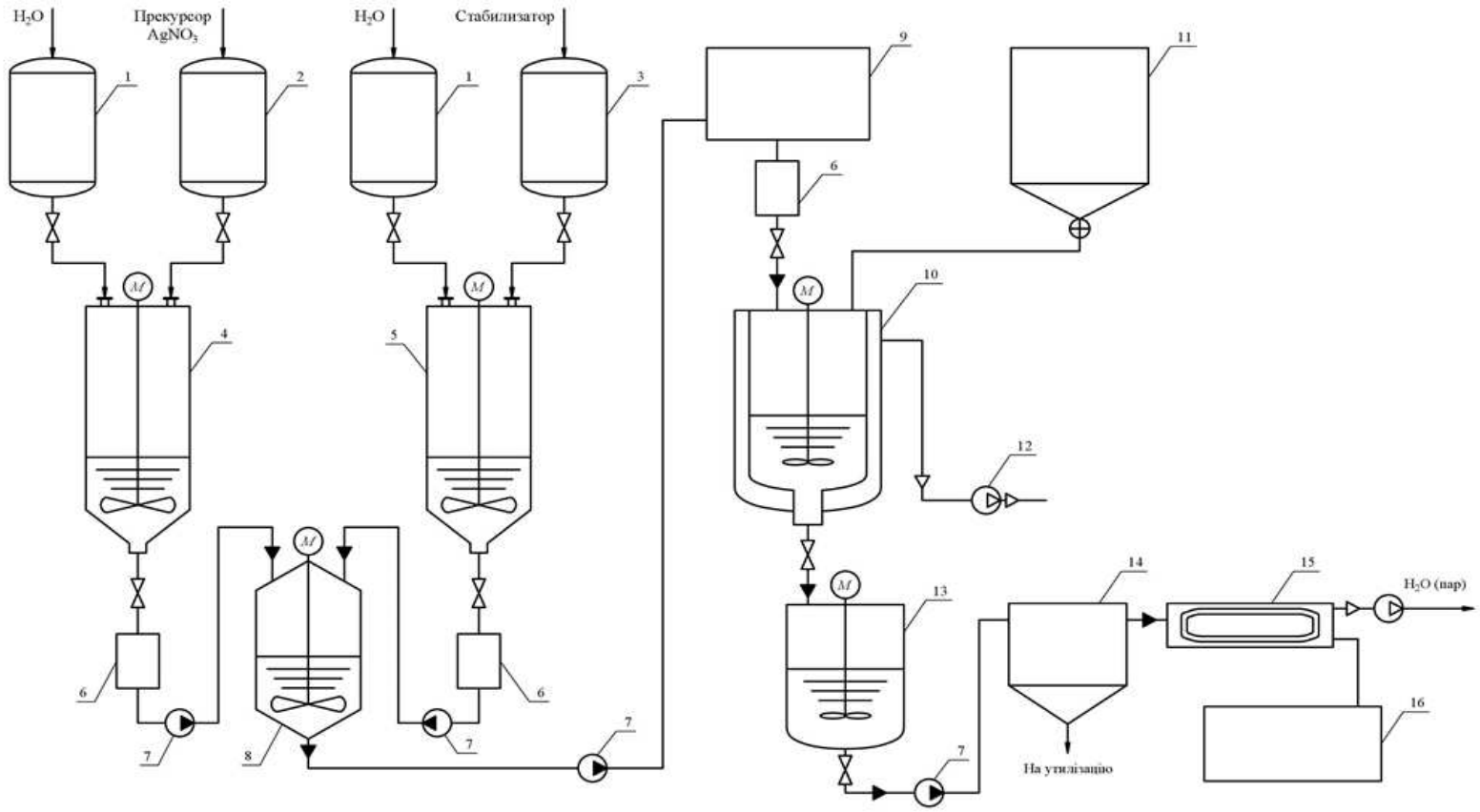


Рисунок 7.2 – Принципова технологічна схема одержання метал-напівпровідникових наноструктур (TiO_2/AgНЧ): 1,2 – бак з дистильованою водою; 2 – бак з сіллю (нітрат арґентуму); 3 – бак з реактантом стабілізатором; 4, 8– змішувач без підігріву; 5 – змішувач з підігрівом, 6 – дозатор; 7 -– насос, 9 – сбірник, 10 – плазмохімічний реактор, 11 – бак з фотокаталізатором (TiO2), 12 – вакуум-насос; 13 – ємність з перемішуванням для одержаної суспензії, 14 – фільтр, 15 – стрічкова сушильна шафа, 16 – ємність готового продукту

Рисунок 7.3 – Промислове устаткування (плазмохімічна установка проточного типу) ТОВ «КНП-ТЕХНОЛОГІЯ»

Для підтримки постійної температури і запобігання закипання розчину в реакторі у охолоджуючу "сорочку" реактора подається холодоагент, який циркулює по замкнутому контуру за допомогою насоса (на схемі не зазначено). Тепло від хладагенту відводиться в холодильник (на схемі не зазначено). Після плазмової обробки готовий продукт (стабілізована дисперсія металу) надходить в ємність готового продукту (12).

При одержанні композитних матеріалів (рис. 7.2) відповідно до розробленої схеми, до вже наведеної узагальненої схеми одержання нанометалів на стадії плазмохімічної обробки в реактор (10) з бункера (11) вноситься матеріал (Me_xO_y), що підлягає модифікуванню шляхом нанесення на

його поверхню наночастинок плазмонних металів. методом «in-sute» (на поверхню). Після плазмохімічної обробки одержана суспензії протягом декількох годин перемішується у ємності з мішалкою (13) (з рекомендованим, за необхідністю) 6-12 год. відстоюванням) після чого відфільтровується у фільтрі (14) та направляють на сушку в стрічкову сушильну шафу (15). Сушіння ведуть при температурі 273 К (373 К за необхідності). Готовий продукт фасується і відправляється на склад.

Техніко-економічний рівень хімічного виробництва визначається сукупністю техніко-економічних показників (ТЕП). До них відносяться: витратні коефіцієнти по сировині та енергії, вихід готового продукту та ступінь перетворення сировини, селективність процесу, продуктивність, інтенсивність роботи апарату, якість продукції, продуктивність праці, собівартість продукції. Нижче наведено основеі ТЕП плазмохімічного виробництва. Нижче наведено характеристуку плазмохімічної технології одержання наноматеріалів рядом показників ТЕП. Потужність плазмохімічної установки (дослідно-промислового зразка) (з урахуванням роботи насоса і холодильника в охолодному контурі реактора) становить 0,18-0,2 кВт/год на одну розрядну зону. Процес плазмової обробки водних розчинів прекурсорів благородних металів споживає 600 кВт електроенергії для переробки 1000 кг вихідної сировини, що згідно з тарифами 2022 року становить 1008 грн. Продуктивність реактору плазмохімічної установки (дослідно-промислового зразка) становить ~1,0 л/год (при застосувані реактору з однією розрядною зону); ~6,0 л/год (при застосувані реактору з трьома розрядними зонаи). Продуктивність процесу плазмової обробки водних розчинів легко регулюється. Для збільшення об’ємів виробництва можливим є використання декількох реакторів. Також в рамкаах ТОВ «КНП Технологія» впровадженно промислове устаткування для формування плазмового розряду з різною кількістю електродів із застсоуванням проточної уставноки (рис. 7.3) з продуктивність 1000 л/на год при загальних витратах 16 кВт/год.

Як відомо, вихід продукту, ступінь перетворення сировини та селективність характеризують глибину протікання хіміко-технологічного процесу, його повноту та спрямованість у бік утворення цільового продукту. Вихід продукту та ступінь перетворення сировини пли плазмохімічному синтезі становить понад 95%. У таблицях 7.1-7.2 наведені матеріальні баланси для процесу плазмохімічного одержання нанометалів золота та срібла. Усі розрахунки виконані за даними лабораторних досліджень. Кількість утворених газових речовин експериментівльно не визначилося.

Таблиця 7.1 – Матеріальний баланс процесу одержання наносрібла (на 1000 кг продукту)

Речовина	Надходження		Речовина	Витрата	
	кг	%		кг	%
1	2	3	4	5	6
$AgNO_3$	0,90	0,05	Ag_0	0,57	0,03
$K_3C_6H_5O_7$	1,63	0,08	$K_3C_6H_5O_7$	1,62	0,08
H_2O	1995,6	99,87	H_2O	997,79	49,94
			$NO_2\uparrow$	0,24	0,01
			$H_2\uparrow$	110,87	5,55
			$O_2\uparrow$	887,10	44,40
Всього	1998,12	100,00	Всього	1998,21	100,00

Таблиця 7.2 – Матеріальний баланс процесу одержання нанозолота (на 1000 кг продукту)

Речовина	Надходження		Речовина	Витрата	
	кг	%		кг	%
1	2	3	4	5	6
$HAuCl_4\times4H_2O$	0,67	0,022	Au^0	0,32	0,0107
H_2O	2983,26	99,81	$K_3C_6H_5O_7$	4,34	0,1452
$K_3C_6H_5O_7$	4,96	0,166	KOH	0,91	0,0303
			H_2O	994,45	33,272
			$Cl_2\uparrow$	0,11	0,0038
			$H_2\uparrow$	220,98	7,3935
			$O_2\uparrow$	1767,86	59,148
Всього	1998,13	100,00	Всього	1998,19	100,00

Розглянуті та наведені узагальнені технологічні схеми для проведення дослідно-промислових випробувань щодо одержання наносистем благородних металів/композитів реалізовано та впроваджено на ТОВ "НАУКОВО-ВИРОБНИЧЕ ПІДПРИЄМСТВО "КНП-ТЕХНОЛОГІЯ" (м. Дніпро). Акт впровадження технології на підприємстві та промисловий випуск партій наносистем матеріалів широкої номенклатури приведено у Додатку Д.

7.2 Техніко-економічна оцінка ефективності плазмохімічного одержання нанодисперсій благородних металів

Як було зазначено вище техніко-економічний рівень хімічного виробництва визначається ТЕП і окрім витратних коефіцієнтів по сировині та енергії, виходу готового продукту та ступнню перетворення сировини, та інших саме якість продукції і собівартість продукції мають також вагоме значення. Якість продукції - сукупність технічних, експлуатаційних, економічних та інших властивостей, що зумовлюють її придатність задоволення особистих чи виробничих потреб відповідно до її призначенням. Якість продукції вимірюється системою показників, що охоплюють різні галузі використання продукції.

В рамках ТОВ "НАУКОВО-ВИРОБНИЧЕ ПІДПРИЄМСТВО "КНП-ТЕХНОЛОГІЯ" здійснена комплексна техніко-економічна оцінка щодо одержання наносистем благородних металів із врахуванням (витрат по сировині на виробництво цільового продукту з розрахунку на 1000 кг (1000 л/рік) вихідної сировини, занальних прямих матеріальних витрат, структури персоналу, обґрунтування вартості основних фондів та амортизаційних відрахувань, прямих та загальновиробничих витрат тошщо).

В додатку Б приведено узагальнені данні відповідно до розрахунків ТОВ «КНП-технологія» на прикладі виробництва наносистем срібла.

Відповідно до приведених данних ТОВ КНП-Технологія, ціна-реалізації наносистем срібла одержаних плазмохімічним способом (стабілізатор цитрат) становить ~159,4 грн/100 мл при рентабельному виробництві.

В табл. 7.3 наведено результати маркетингових досліджень оцінки вартості продажу найбільш попілярних за попитом наносистем благородних металів на ринку України і Світу із приведеними характеристиками, що заявляє виробник. Перш за все слід зазначити, що в Україні відсутні виробництва, що пропонують виробництво саме лінійки наноматеріалів: наносрібла, нанозолото, біметалічні наносистеми. Більшість вітчизняних виробництв реалізує наносистеми срібла, одержані хімічним способом. Аналоги виробництва лінійки наноматеріалів з з різними керованими розмірними параметрами та стабілізаторами (цитрат, ПВП, ПВС тощо) відомі лише закордоном і найбільшим виробником наноматеріалів є компанія nanoComposix (США), що має представництва і дистрибьюцію у понад 31 державі світу (https://nanocomposix.com/pages/our-distributors).

Порівнюючи фізико-хімічні характеристики плазмохімічно одержаних наносистем видно, що останні є близькими (моно дисперсність, форма), а за деякими показниками не поступаються закордонним наноматеріалам (стабільність, розмір, ЛППР, концентрація НЧ).

Порівняння комерційної ціни продажу наноматеріалів вітчизняних та закордонних аналогів, свідчить про конкуренту спроможність плазмохімічного синтезу наноматеріалів у виробничих маштабах.

Ефективність пропонованої плазмохімічної технології у порівнянні з хімічним способом синтезу та електролізом також було оцінено співставленням технологічних показників методів та відповіно характеристик (властивостей) наноматеріалів, що дозволяє одержати спосіб синтезу. Узагальнене порівняння приведено в табл. 7.4.

Таблиця 7.3 – Порівняння параметрів та вартості продуктів на ринку України/Світу з аналогічними властивостями, одержаних хімічним способом синтезу

Виробник, характеристика продукту		Ціна
TM nanoComposix (США)/ Хімічний спосіб синтезу		
Срібло	Гідродинамічний діаметр (DLS): ПЕМ діаметр плюс до 20 нм. Дзета-потенціал: від –25 до –60 мВ pH розчину: від 7,0 до 8,0. Поверхня частинок: цитрат натрію Розчинник: 2 мМ розчин цитрату натрію. Пікова довжина хвилі (λ_{max}): від 395 до 515 нм. Поверхня частинок: цитрат натрію (0,12 ммоль (6,19 г/л). Масова концентрація (Ag): 1,01 мг/мл. Чистота срібла: 99,99 % Концентрація частинок: 7,7E+12 частинок/мл. https://tools.nanocomposix.com:48/cdn/coa/Silver/Spheres/BioPure/AG30-SS-BP-CIT-DMW0208.pdf?107%20953	$106,0-235,00 50 мл
Золото	гідродинамічний діаметр (DLS): діаметр ПЕМ від 2 до 12 нм. дзета-потенціал: від –15 до –60 мВ. pH розчину: від 5,3 до 7,0. поверхня частинок: цитрат натрію. розчинник: очищена вода. пікова довжина хвилі (λ_{max}): від 515 до 560 нм. https://tools.nanocomposix.com:48/cdn/coa/Gold/Spheres/BioPure/AU50-BP-CIT-RJG0008.pdf?3611736	$250
$Au_{Ядро}$/ $Ag_{оболонка}$	Гідродинамічний діаметр (DLS): ПЕМ діаметр плюс від 2 до 12 нм. Дзета-потенціал: від –15 до –60 мВ pH розчину: від 7,0 до 8,5 Поверхня частинок: цитрат натрію Розчинник: очищена вода. Пікова довжина хвилі (λ_{max}): від 400 до 500 нм. https://nanocomposix.com/collections/core-shell-silver-shelled-gold/products/nanoxact-silver-shelled-gold-bare-citrate?variant=15906653995097	$235
Різні закордонні виробники		
Срібло	Рідина колоїдне срібло антисептик з антибактеріальним ефектом – 20/30 ppm-100 мл (COLLOIDAL SILVER ARGITOS), в-во Україна. Володіє противірусними, антибактеріальними, протигрибковими властивостями.	250
	Колоїдне срібло 37/50 ppm, 50/300 мл, Altermedica (в-во Польща)	288/1100
	Колоїдне срібло, Colloidal Silver, 118 мл, NSP, НСП, США K. 6274NSP/	2158
	Натуральне антибактеріальне колоїдне срібло ReQual протизапальний і бактерицидний ефект.	1710
	НАНО СЕРЕБРО, КОЛЛОИДНОЕ СЕРЕБРО 1000 МЛ NANOSREBRO Nano Silver от Iguana Blue/Без характеристик	774
	Коллоидное Серебро Тоник Для Лица и Тела 100 Частей на Миллион 100 мл Aura Herbals Argentum 200 Доставка из ЕС	130
	Рідина колоїдне срібло антисептик з антибактеріальним ефектом – 20/30 ppm-100 мл (COLLOIDAL SILVER ARGITOS), в-во Україна. Володіє противірусними, антибактеріальними, протигрибковими властивостями.	250
	КНП Технологія (Україна) – Плазмохімічний синтез	
Срібло	діаметр ПЕМ від 10 до 35 нм. дзета-потенціал: від –21 до –55 мВ. pH розчину: від 2,2 до 11,0. Поверхня частинок: цитрат натрію, альгінат натрію, ПВП, ПВС тощо. Розчинник: очищена вода. Пікова довжина хвилі (λ_{max}): від 390 до 560 нм.	100-200 грн/100 мл
Золото	Гідродинамічний діаметр (DLS): діаметр ПЕМ плюс від 15 до 85 нм, дзета-потенціал: від –19 до –50 мВ, pH розчину: від 2,3 до 11,0 Поверхня частинок: цитрат натрію, розчинник: очищена вода Пікова довжина хвилі (λ_{max}): від 525 до 560 нм	350-550 грн/100 мл
$Au_{Ядро}$/ $Ag_{оболонка}$	ПЕМ діаметр від 42 до 85 нм Дзета-потенціал: від –32 до –44 мВ pH розчину: від 2,3 до 9,5 Поверхня частинок: СТАБ Розчинник: очищена вода Пікова довжина хвилі (λ_{max}): від 430 до 500 нм	-

Таблиця 7.4 – Порівняння параметрів та характеристик наносистем, одержаних різними способами

Параметр оцінки методу	Метод одержання наноматеріалів		
	Електроліз	Хімічний синтез	Плазмохімічний синтез
Технологічні параметри виробництва			
Енергоємність	+	+	–
Екологічність	+	–	+
Відсутність реагентів відновників	+	–	+
Тонажність виробництва (можливість збільшення/ зменшення виробництва)	–/+	–	+
Можливість застосування вторинних метаболітів рослинної сировини як стабілізаторів без попердньої екстракції	–	–	+
Варіюваня стабілізаторів незалежно від реагентів відновників		–	+
Фізико-хімічні характеристики та властивості наноматеріалів			
Наночастинки індивідуальних металів з dcp≤35 нм	Не можливо отримати	+/-	+
Біметалічні наночастинки типу сплав, ядро-оболонка, сплав	Не можливо отримати	+/-	+
Композитні матеріали широкої номенклатури: фотокаталізатори, папір тощо	–	+/–	+

«+» – перевага методу
«–» – недолік методу

Аналіз отриманих свідчить, що плазмохімічний спосіб синтезу має ряд принципових переваг у порівнянні з традиційно використовуваними. По-перше, уніфікованість технології – це можливість одержання індивідуальних наночастинок золота та срібла та особливо їх біметалічних композицій типу сплав та ядро-оболонка з контрольованими розмірними параметрами та стабілізаторами з різним pH. Перевагами методу є можливість застосування широкого переліку стабілізаторів, оскільки відсутні хімічні-реагенти відовники (потребують корегування pH та температури синтезу). Плазмохімічний синтез характеризується високою швидкістю і відсутність хімічного відновника, що зводить до мінімуму кількість прекурсорів, дозволяє керовано впливати на їх формування на етапах зародження та росту.

7.3 Застосування наносистем у косметичних засобах та засобах лікувальної косметики

Засоби догляду за шкірою, її придатками, зубами, слизовою оболонкою ротової порожнини, статевих органів тощо, які надходять на ринок України, поділяють на 2 групи — продукцію косметичну (УКТЗЕД 3304-3307) та засоби лікувальної косметики (УКТЗЕД 3004). Відповідно до вимог ДСТУ 2472-94 [4] до косметичної продукції належать косметичні вироби або їх сукупність, що застосовуються для догляду за шкірою, волоссям, ротовою порожниною і виконують гігієнічні, профілактичні та естетичні функції. Аналогічне визначення косметичних засобів наведене у директивних документах ЄЕС та інших промисловорозвинених країн. Зокрема, згідно з Директивою щодо косметичних засобів 76/768 ЄЕС "Косметичний засіб означає будь-яку речовину або засіб, призначений для контакту з різноманітними зовнішніми частинами тіла людини або з зубами та слизовими оболонками порожнини рота, винятково або головним чином з метою їх очищення, надання запаху,

зміни їх зовнішнього вигляду і поліпшення запаху або їх захисту та утримання у доброму стані". Засоби лікувальної косметики виробляють у наступних формах: крем, молочко, олія, маска, бальзам, гель, лосьйон, шампунь, помада на основі суміші жировоскових речовин, олівець, сіль для ванн, екстракт для ванн, паста зубна, зубний еліксир, засоби для захисту людини від комах, призначені для безпосереднього нанесення на шкіру, мило з антисептичними властивостями. Таким чином, засоби лікувальної косметики випускаються у таких же формах, що і продукція косметичної промисловості (косметичні засоби). Відтак на відміну від лікарських засобів, які виробляють у класичних лікарських формах (мазь, лінімент, розчин тощо), засоби лікувальної косметики поєднують фармакологічні властивості з косметологічними, а в деяких випадках і декоративними властивостями.

Згідно з даними маркетингових досліджень InsightAce Analytic світовий ринок косметичних засобах та засобах лікувальної косметики «Beauty and Personal Care Products Market» (Next-Generation Personalized Beauty Market Report 2020: Technological Advancements & Industry Trends, Competitive Landscape, COVID 19 Impact Analysis, Revenue Forecast 2020-2028 https://www.insightaceanalytic.com) оцінюється я в 41,9 мільярда доларів США в 2021 році, і очікується, що він досягне 143,6 мільярда доларів США в 2028 році, зафіксувавши багатообіцяючий CAGR у 7,5% протягом періоду. 2019-2028 роки. Висновком аналітиків є ряд тверджень, щодо напрямків розвитку та тенденцій у цій галузі:

Екологізація складових косметичної продукції (мінімізація побічних ефектів засобів особистої гігієни на хімічній основі); зростаюче занепокоєння та шкідливий вплив синтетичних хімічних речовин, присутніх у звичайних засобах особистої гігієни та косметичних продуктах, сприятиме зростанню органічних косметичних продуктів. Продукти з «eco» етикетками та твердження, як-от відсутність жорстокості та екологічність, набувають все більшої популярності на ринку.

Споживачі вважають органічні та натуральні інгредієнти більш безпечними для здоров'я людини та навколишнього середовища. Очікується, що ринок органічних засобів особистої гігієни зареєструє CAGR 8,2% протягом прогнозованого періоду (2022-2027) (Organic Personal Care Products Market - Growth, Trends, COVID-19 Impact, and Forecast (2022 - 2027)).

Враховуючи комплекс антимікробних досліджень щодо монометалічних наносистем срібла було розроблено та одержано акт державної санітарної експертизи ТУ У 20.4-44528312-001:2022 «Засіб косметичний антисептичний. Технічні умови» (Додаток Г). Для розробленого косметичного засобу було проведено комплекс досліджень «ЕКОГІНТОКС» ДП «НАУКОВИЙ ЦЕНТР ПРЕВЕНТИВНОЇ ТОКСИКОЛОГІЇ, ХАРЧОВОЇ ТА ХІМІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ІМЕНІ АКАДЕМІКА Л.І.МЕДВЕДЯ МОЗ України» щодо антимікробної дії продукту, критеріїв безпеки використання продукції, токсичності дії та загальні результати гігієнічної оцінки (Додаток В).

На основі результатів лабораторних досліджень та визначених сировинних витрат, виконано техніко-економічну оцінку та сформовано ринкову вартість для реалізації водних розчинів благородних металів (колоїдні розчини срібла). В рамках діючого ТОВ "НАУКОВО-ВИРОБНИЧЕ ПІДПРИЄМСТВО "КНП-ТЕХНОЛОГІЯ" здійснена комплексна техніко-економічна оцінка одержання та реалізації продукції «Засіб косметичний антисептичний ТУ У 20.4-44528312-001:2022» (Додаток Б).

Данні характеристики продукту та техніко-економічна оцінка ефективності та рентабельності виробництва приведено в Додатку Б. Результати оцінки свідчать, що ціна-реалізації товару «Засіб косметичний антисептичний» одержаного плазмохімічним способом становить ~159,4 грн/100 мл при рентабельному виробництві. Для порівняння в табл. 7.4 наведено результати маркетингових досліджень за оцінкою вартості продукції на ринку України/Світу саме застосування наносрібла як антисептика, дезинфіканта тощо.

Ринкова вартість препаратів колоїдного срібла становить в Україні становить в діапазоні 165-400 грн./100 мл. Згідно з наведеними даними, вартість, отриманого за запропонованою технологією продукту, менша ніж ціна ринкових аналогів на 25% як мінімум. Таким чином, попередній розрахунок вартості, свідчить про економічну доцільність розробки запропонованої плазмохімічної технології одержання наносистеми благородних металів.

Таблиця 7.4 – Вартість продуктів на ринку України/Світу з подібними властивостями

Виробник, характеристика продукту	Ціна, грн/ 100 мл
«Засіб косметичний антисептичний ТУ У 20.4-44528312-001:2022» (плазмохімічне одержання ТОВ КНП-технологія), Массова концентрація Ag 0,324 мг/л, концентрація частинок (часток/мл) 5,533e+12;	159,4
Рідина колоїдне срібло антисептик з антибактеріальним ефектом – 20/30 ppm - 100 мл (COLLOIDAL SILVER ARGITOS), в-во Україна. Володіє противірусними, антибактеріальними, протигрибковими властивостями.	250
Колоїдне срібло 37/50 ppm, 50/300 мл, Altermedica (в-во Польща)	288/1100
Колоїдне срібло, Colloidal Silver, 118 мл, NSP, НСП, США K. 6274NSP/Без характеристик	2158
Натуральне антибактеріальне колоїдне срібло ReQual протизапальний і бактерицидний ефект /Без характеристик	1710
НАНО СЕРЕБРО, КОЛЛОИДНОЕ СЕРЕБРО 1000 мл NANOSREBRO Nano Silver от Iguana Blue/Без характеристик	774
Коллоидное Серебро Тоник Для Лица и Тела 100 ppm, 100 мл Aura Herbals Argentum 200 Доставка из ЕС	130

На ряду з показниками собівартості проведено порівняльні дослідження споживчих характеристик одержаного продукту з зразками представленими на ринку України/Світу, що комерціалізовані закордонними виробниками-лідерами. Для комерційних зразків проведено оцінку антимікробних, антивірусних, протигрибкових властивостей в порівнянні із розробленим продуктом шляхом методу дифузії в агар та методу розведень. Результати досліджень представлені в таблиці рис. 7.2. Результати свідчать, що розроблений продукт не поступаються за споживчими показниками

ефективності дії комерційним закордонним та вітчизняним аналогам, та у порівнянні з деяким зразками демонструє кращі показники антимікробної дії. Наведено результати аналізу способів застосування подібних комерційних продуктів в табл. 7.2. Як видно всі виробники рекомендують його використання та гарантують безпеку як внутрішнього та зовнішнього застосування.

В період з лютого 2020 по березень 2021 р. (в умовах першої та другої хвиль пандемії Covid-2019) та високої затребуваності на дезінфікуючі розчини плазмохімічно одержаний колоїдні розчин дисперсій срібла різного складу (різні типи стабілізаторів) був використаний як дезинфікант рук та предметів на ряді підприємств за добровільною згодою керівництва та споживачів до використання, що займаються виробництвом, постачанням продукції та наданням послуг з потоком людей 1000 людей на день, а також для персоналу і відвідувачів. Акти використання розробленого продукту (колоїдних розчинів срібла) та ефективності дії представлено в відповідних актах (Додаток Д)

Отримані данні довготривалих досліджень були підґрунтям до розробки ТУ У 20.4-44528312-001:2022 «Засі6 косметичний антисептичний». Отримані результати дисертаційної роботи (технологічні параметри, підбір стабілізаторів) також відпрацьовані в умовах ТОВ «РІДМЕТСИНТЕЗ» при розробці косметичного засобу комплексної дії з вмістом колоїдного наносрібла «Засіб косметичний комплексної дії з наносріблом» ТУ У 20.4-43561280-004:2020.

Державним підприємством «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І. Медведя Міністерства охорони здоров’я України» проведені дослідження з токсиколого-гігієнічної оцінки плазмохімічно одержаних наносистем металів та одержано позитивний висновок. (Додаток В).

Косметика, яка використовується на епідермісі - це спеціально позначені засоби догляду за шкірою. Їх ефективність залежить від виду інгредієнтів і технології їх приготування. Засоби для догляду за шкірою можуть бути представлені в різних агрегатних станах: рідкі (розчини або суспензії), тверді

(порошки) або напівтверді системи (гелі та емульсії). Найбільш часто використовуваними є емульсії, які залежно від консистенції можуть бути класифіковані як креми або лосьйони.

За результатами маркетингових досліджень та звіту Grand View Research об'єм ринку засобів по догляду за шкірою до 2024 року досягне 196,67 мільярда доларів США. Активність та розвиток ринку обумовлений потребою споживачів в органічних «зелених» засобах особистої гігієни з комплексними ефектами. Нові тенденції в дослідженнях та інноваціях спрямовані на пошук нових переважно екологічно безпечних сполук-модифікаторів, що забезпечить легку процедуру сертифікації для виробників, а для споживачів - безпечну сучасну якісну продукцію з «eco, green» етикеткою.

З врахуванням вище зазначеного дослідження були спрямовані на удосконалення існуючої рецептури кремів із введенням у їх склад плазмохімічно одержаних наносистем з антиоксидантними, антимікробними, протигрипковими властивостями для доповнення рецептури та для можливого зниження вмісту синтетичних антиоксидантних сполук.

Згідно з ДСТУ 4765:2007. «Креми косметичні. Загальні технічні умови» емульсійний косметичний крем це однорідна суміш двох фаз (жирової та водної), у які можуть бути внесені біологічно активні добавки (вітаміни, настої та екстракти рослинної сировини, наноматеріали тощо). Лікувальні креми містять активні фармацевтичні інгредієнти (АФІ), які найчастіше використовуються як протимікробний засіб, протизапальний засіб, засіб проти акне тощо, тоді як немедичні креми не містять АФІ. Згідно з Висновком про використання Колоїдного срібла (нано), виданим Науковим комітетом з питань споживчої безпеки (SCCS), верхня межа концентрації срібла у засобах не повинна перевищувати 10,000 ppm (1%) (10,000 мг/кг).

Розроблені склади наносистем срібла з антимікробними та антиоксидантними властивостями були використано для розробки рецептур експериментальних партій кремів з домішками наносистем золота та срібла. Розробка, відпрацювання та удосконалення складу кремів були виконані в

рамках співпраці та договорів ЦПХ (2019-2021 рр.) НТУУ КПІ ім. Ігоря Сікорського (кафедра фізичної хімії). Фазовий склад рецептури наведено в Додатку Б. За органолептичними та фізико-хімічними показниками розроблений склад відповідає вимогам ДСТУ 4765:2007 (Додаток Б). Дослідно-промислові випробування та випуск партії продукту реалізовані в промислових умовах фірми «Луки лук» (м. Київ), що займається одержанням та реалізацією косметичної продукції (ДОДАТОК Д). Під час дослідно-промислових випробувань було використано надані готові партії плазмохімічно одержаних наносистем золота та срібла із заявленими антимікробними та антиоксидантними властивостями з відповідними документами (звіт «ЕКОГІНТОКС» ДП «НАУКОВИЙ ЦЕНТР ПРЕВЕНТИВНОЇ ТОКСИКОЛОГІЇ, ХАРЧОВОЇ ТА ХІМІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ІМЕНІ АКАДЕМІКА Л.І.МЕДВЕДЯ МОЗ України»).

Результати лабораторних досліджень антимікробних, протигрибкових властивостей наведено в табл. 7.5 Антибактеріальну активність одержаних зразків кремів, що містять $AgNO_3$ та AgНЧ, порівнювали з контролем – комерційним кремом проти патогенних клінічних мікробних різних штамів: *S. aureus, P. aeruginosa, C. albicans, P. vulgaris, E. Coli*. Відтак, встановлено, що у складі косметичної продукції (крем) наноситеми срібла мають високий антимікробний потенціал щодо ряду патогенів. Крем з Ag НЧ значно зменшив кількість колоній проти всіх досліджуваних патогенів порівняно з кремом, що містить $AgNO_3$ та контролю (без додавання НЧ/ $AgNO_3$) (табл. 7.5). Ці результати додатково підтверджують вищу антимікробну активність крему з AgНЧ проти грам-позитивних бактерій, *S. aureus* (у ~ 200 разів ефективніше) порівняно з кремом із $AgNO_3$. Також розроблену рецептуру крему для обличчя з додаванням НЧС з зеленими стабілізаторами для формування стійких антиоксидантних властивостей косметичній продукції. На рис. 7.3 наведено результати дослідження антиоксидантних властивостей одержаного крему шляхом визначення антирадикальної активності системи (крему) відносно

модельної системи радикалів 1,1-дифеніл-2-пікрилгідразилу (DPPH) при різній концентрації НЧС у кремі.

Таблиця 7.5 – Антибактеріальна активність кремів

Тест-організм	Вода (контроль) (КУО/мл)	Крем без додавання НЧ (КУО/мл)	Ме+ у складі крему (КУО/мл)	AgНЧ у кремі (КУО/мл)
Ag НЧ				
Staphylococcus aureus	116,3±0,34	111,0±0,69	123±074	0,6±0,15
Pseudomonas aeruginosa	113,0±0,41	108,0±20	107±0,67	8,6±0,28
Candida albicans	132,1±0,10	117±075	33,3±0,68	1,6±0,05
Au НЧ				
Staphylococcus aureus	116,3±0,34	111,0±0,69	123±074	0,6±0,15
Pseudomonas aeruginosa	113,0±0,41	108,0±20	107±0,67	8,6±0,28
Candida albicans	132,1±0,10	117±075	33,3±0,68	1,6±0,05

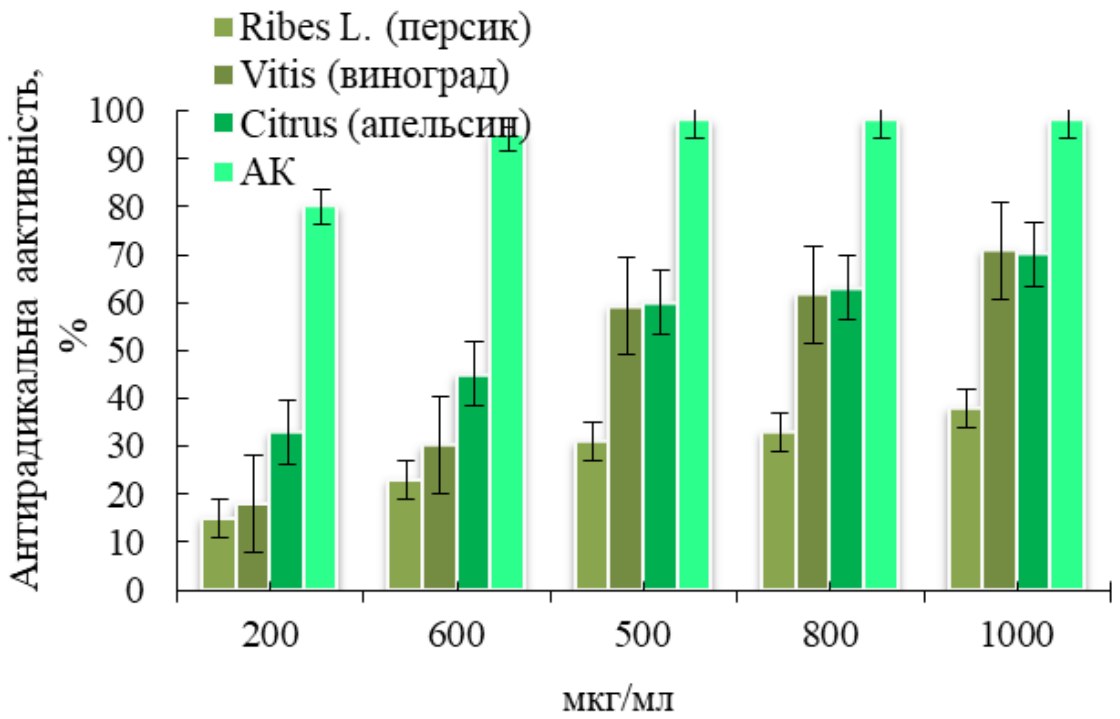


Рисунок 7.3 – Показники антирадикальної активності крему з НЧ срібла

Розрахунок економії від впровадження розроблених наносистем срібла у склади кремів для зменшенням вмісту «традиційних» в рецептурі виробництва бутильованого гідрокситолуолу, вітаміну Е, екстракту прополісу виконувався за різницею вартості зазначених сполук, спираючись на обсяги промислового застосування речовин за 2020 календарний рік виробництва, і ціною відповідних речовин: бутильованого гідрокситолуолу (butylated hydroxytoluene BHT; Вітамін Е, екстракт прополісу). В додатку Б наведено річні витрати сировини.

Ефект впровадження наносистем срібла, призначених на зниження використання складових рецептури крему розраховувалась за формулами (7.1-7.2):

$$Е= (Ц_{х}–Ц_{Ag/екстракт}), \quad (7.1)$$

де Е – економія від впровадження відповідної Ag/екстракт наносистем, тис.грн.;

Цх – вартість речовин (табл. 7.6), що підлягає заміні, та наносистем срібла відповідно, тис.грн/т. В ціні враховано річний обсяг використаня.

Таблиця 7.6 – Оцінка економії від зниження обсягу використання складових крему (за 2021 календарний рік)

Промислова речовина складу крему	Середня вартість, (без ПДВ), тис. грн/кг	Річний обсяг заміни, кг/рік	Економія, тис. грн/рік
Бутильований гідрокситолуол	3000,0	23,802-50,0	61 806,0 ÷151 000,0
Вітамін Е	664,0	50,0	33 200,0
Екстракт прополісу	1000,0	60	60 000,0
Загальний ефект:			155 000,0-300 000,0

7.4 Застосування наносистем золота та срібла для визначення полютантів агро- та харчової продукції

В попередньому розділі було продемонстровано колориметричні властивості плазмохімічно синтезованих наноситем золота та срібла із різними стабілізаторами в модельних умовах при застосуванні пестициду тираму. Дослідження ефективності використання наносистем благородних металів (наночастинки Ag, Au) та їх біметалічні композицій типу сплав та «ядро-оболонка», одержаних плазмохімічним способом синтезу як методики колориметричного визначення (виявлення) присутності пестицидів (різного призначення) було випробувано в рамках ТОВ ПЕРЕМОГА, що займається вирощуванням зернових та технічних культур, розведенням молочних порід худоби та іншими видами діяльності у галузі агропромислового виробництва.

В рамках ТОВ «ПЕРЕМОГА2000» було виконано відпрацювання технологічних параметрів та дослідно-промислове використання наносистем для аналізу пестицидів та інших полютантів в агропродукції (сировині) виробництва сезону 2021-2022 року відповідно до запроваджених протоколів виробництва. В рамках виробництва дослідження сенсорної активності, було виконано з використанням пробопідготовки, що є необхідною при досліджені пестицидів ДСТУ EN 12393-1,2,3:2003, у якому описані етапи пробопідготовки харчових продуктів із низьким вмістом жиру. Та за спрощеної технологією методу QuEChERS з подальшим очищенням дисперсною твердофазною екстракцією. Тому отриманні данні є показником селективності з виключенням факторів, що можуть вплинути на результат.

Акт дослідно-промислових випробувань та впровадження наведено в Додатку Д. Результати досліджень приведено в табл. 7.6.

Таблиця 7.7 – Результати визначення полютантів в агропромисловій продукції

Зразки продукції	Додано, мкМ	Визначено мкМ	Встановлено, %	RSD, %
	Тирам/Група діючих речовин ТИРАМ			
Зразки картоплі	5,0	4,36	87,24	1,6
	10,0	8,90	89,03	1,30
	15,0	13,52	90,13	1,02
Зразки кукурудзи	5,0	4,26	86,21	1,5
ТОВ ПЕРЕМОГА Зразки картоплі	+	0,01 мг/кг	-	–
ТОВ ПЕРЕМОГА Зразки кукурудзи	+	0,07 мг/кг	-	–
Зразки пшениці	5,0	4,50	90,01	1,79
	10,0	9,18	91,82	1,35
	15,0	14,02	93,46	1,25
ТОВ ПЕРЕМОГА Зразки пшениці	+	0,05 мг/кг	-	–

Примітка «+» Відповідно до протоколу вирощування продукції ТОВ

Ефект впровадження наносистем золота, призначених для експрес визначення сполук приведені в табл. 7.8.

Таблиця 7.8 – Оцінка економії від зниження обсягувикористання складових крему (за 2021 календарний рік)

Лабораторне визначення пестиціидів	Середня вартість лабораторного дослідження, тис. грн/кг	Річний вимірювань, шт	Економія, тис грн/рік
Газохроматографічні системи для вимірювання рівня забруднення пестицидами та іншим токсичними речовинами (OIML R 82, edition 2006;IDT), ДСТУ OIML R 82:2014	2000,0-4000,0	Понад 20	40 000,0
Продукти харчові. Методи аналізування залишкових кількостей пестицидів (CODEX STAN 229-1993, Rev. 1-2003, IDT)	1000-4000	Понад 10	10 000,0 ÷40 000,0
Загальний ефект:			Понад 80 000,00

7.5 Висновки за розділом

1. На основі експериментальних досліджень розроблено технологію одержання благородних металів та композитів з використанням плазмохімічного способу синтезу, що впроваджено на ТОВ "Науково-виробниче підприємство "КНП-ТЕХНОЛОГІЯ" (м. Дніпро). Запропоновано принципову технологічну схему одержання благородних матеріалів та композитів з використанням плазмохімічного способу синтезу, проведено розрахунок матеріального балансу одержання наносистем плазмохімічним

способом. наведено техніко-економічне обґрунтування одержання наносистем за запропонованою технологією.

2. Виконано виробничі та дослідно-промислові випробування та розроблено рекомендації по впровадженню одержаних наносистем в різних галузях та сферах людської діяльності, залежно від встановлених функціональних властивостей:

- продемонстровано ефективність використання антимікробних та антиоксидантних властивостей наносистем плазмонних металів, одержаних плазмохімічним способом у технологіях одержання споживчих товарах (особистого та побутового догляду: дезинфіканти та парфумерно-косметичних засобах) «Засі6 косметичний антисептичний. Технічні умови». ТУ У 20.4-44528312-001:2022. Косметична продукція (креми) з нанометалами срібла та золота. Продемонстровано функціональні переваги (вищі антимікробні та антиоксидантні властивості) одержаних продуктів в порівнянні з вітчизняними та міжнародними аналогами.

- продемонстровано ефективність використання наносистем з антмікробними та антиоксидантними властивостями у складі косметичної продукції. Наносистеми благородних металів (наносистеми срібла (Ag) із стабілізаторами ряду вторинних метаболітів рослинної сировини (*Vitis* (виноград), *Citrus* (апельсин), *Rosaceae* (яблуко), *Musaceae* (банан)) використано у складах косметичних засобів для формування у продукції виражених антимікробних властивостей та антиоксидантних харектристик (ТОВ «Лукі-лук» (м. Київ), ТОВ «Лак-Санте» (м. Київ);

- контроль кількості пестицидів з реєстру пестицидів і агрохімікатів, дозволених до використання в Україні відповідно до вимог щодо максимально дозволених рівнів залишку пестицидів у певних продуктах встановлені Регламентом (ЄС) №396/2005 та інших речовин (меламін у молочних продуктах), що підлягають визначенню та контролю в продуктах рослинного і тваринного походження (ТОВ «Агроперемога» (м. Дніпро), ТОВ «Дніпролія» (м. Дніпро), ТОВ «Бердянський м’ясокомбінат».

3. На підставі експериментальних та виробничих даних виконана техніко-економічна оцінка плазмохімічної технології одержання наносистем благородних матеріалів та ефективність (економічний ефект) їх використання у різних сферах.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В результаті виконання дисертаційної роботи на основі теоретичних та експериментальних досліджень вирішено важливу проблему з розробки фізико-хімічних основ і технології уніфікованого плазмохімічного одержання наносистем благородних металів (Ag, Au) різної структурної організації: монометалічних наночастинок, їх біметалічних композицій типу сплав (Ag-Au) та «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}$-$Ag_{оболонка}$, $Ag_{ядро}$-$Au_{оболонка}$) і композитів (метал-напівпровідникових наноструктур Me_xO_y=TiO_2/Me=Ag-Au) з напередзаданим рівнем функціональних властивостей (зокрема антимікробною, (фото) каталітичною, антиоксидантною, сенсорною активністю); принципів їх регулювання та прогнозування для функціонального використання в різних галузях діяльності людини.

Здійснені теоретичні і експериментальні дослідження дозволяють сформулювати наступні основні висновки:

1. Встановлено наступні закономірності формування наносистем благородних металів (монометалічних наночастинок Ag, Au) та їх біметалічних наносисием сплав Ag-Au та «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}Ag_{оболонка}$, $Ag_{ядро}Au_{оболонка}$) (біметалічних наночастинок) у водному середовищі надрідинним плазмовим розрядом. Результатом дії плазмового надрідинного розряду анодного типу на системи «*водний розчин прекурсору [Me^+ (Ag^+, Au^{3+})]:[СТАБІЛІЗАТОР (СТАБ)/відсутність СТАБ]*, *[Ag^+/Au^{3+}]:[СТАБ]* та [$НЧ_{ядро}$/$Me^+_{оболонки}$]:[СТАБ]» є формування наносистем, у якій метал знаходиться в нанорозмірному стані монометалічних наночастинок (Ag, Au), біметалічних композицій типу сплав Ag-Au та «ядро-оболонка», відповідно. Плазмохімічне формування НЧ обумовлене комплексом процесів, що відбуваються в умовах надрідинного плазмового розряду: на електроді зануреному в розчин (електрохімічна складова) та в результаті впливу сукупності активних сполук утворення яких ініціюється дією біфінкціонального електроду на границі розподілу фаз «газ-

ридіна». Процес формування наноситем під дією плазмового розряду характеризується типовою для наносистем металів стадійністю процесів зародження та росту наночастинок в умовах гомогенної нуклеації (для монометалічних дисперсій та типу сплва). На прикладі формування дисперсій наночастинок срібла встановлено в механізмі утворення та росту наночастинок етапів утворення стабільних кластерів Ag_n (n=4), як проміжних форм у процесі нуклеації за умов гомогенного зародження металевих частинок та короткотривалої стадії монодисперсного стану наносистеми з наночастинками металу розміром $d_{ср}$ = 2÷5 нм, індексом полідисперсності (ІПД) 0,2÷0,25, фазою коливань виходу наночастинок та подальшим їх ростом. Продемонстровано, що для стабілізації утворюваних НЧ в умовах плазмохімічного синтезу можуть бути використані іоногенні і неіоногені стабілізаторів та екстракти продуктів перероблення рослинної сировини.

2. Встановлено, що чинники, які впливають на формування, стабілізацію та фізико-хімічні характеристики моно- та біметалічних наночастинок (середній розмір НЧ, розподілення за розміром, полідисперсність, форма, структура) залежить від складу наносистеми і є наступними: для монометалічних систем Ag та Au значущість факторів знижується в ряду: «*тип стабілізатора*»> «*співвідношення [Me^+]:[СТАБ]*»> «*тривалість обробки розрядом*»; для біметалічних систем типу сплав Ag-Au: «*співвідношення [Ag^+/Au^{3+}]*»> «*співвідношення [Ag^+/Au^{3+}]:[СТАБ]*»> «*тип стабілізатора*» > «*тривалість обробки КНП*»; для наносистем «ядро-оболонка»: «*розмір НЧ ядра*»> «*тип стабілізатора ядра*»> «*співвідношення [$Au_{ядро}Ag_{оболонка}$]*»> «*тип стабілізатора*»> «*тривалість обробки розрядом*»;

3. Запропоновано принципи одержання наносистем з керованими фізико-хімічними характеристиками в умовах плазмохімічного синтезу, що полягають в наступному: підбір технологічних параметрів синтезу та стабілізатора з ряду іоногених (цитрат натрію, альгінат натрію, натрію карбоксиметилцелюлоза (КМЦ)) /неіоногенних (полівініловий спирт (ПВП), полівінілпіролідон (ПВП)), полісорбати Tween-80, 20, трет-октилфеніловий ефір поліетиленгліколю

Trixton-100)) стабілізаторів та продуктів перероблення рослинної сировини, що забезпечують стабілізацію та контрольований ріст наночастинок; для біметалічних сполук типу сплав шляхом також необхідним є також керування співвідношенням $[Ag^{+}/Au^{3+}]:[СТАБ]$; для біметалічних сполук типу $Me_{ядро}/Me_{оболонка}$ –розмір НЧ ядра.

Отримано наносистеми з наступними контрольваними фізико–хімічними характеристиками. Показано, що застосування стабілізаторів певного типу дозволяє одержувати стабільні дисперсії наночастинок з наступними характеристиками:

– НЧ срібла – ІПД=0,2–0,4, λ = 389–415 нм, $d_{ср}$= 10–35 нм;

– НЧ золота – ІПД=0,25–0,35, λ = 535–860 нм, $d_{ср}$= 32–85 нм;

– Б-НЧ типу «сплав» – ІПД=0,38–0,42, λ = 435–520 нм, $d_{ср}$= 20–85 нм;

– Б-НЧ типу «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}/Ag_{оболонка}$ або $Ag_{ядро}/Au_{оболонка}$) – ІПД=0,38–0,42, λ = 450–540 нм; $d_{ср(ядро+обол)}$ = 20–85 нм.

4. Встановлено наступні функціональні властивості моно- та біметалічних наносистем металів: монометалічних наночастинок (Ag, Au), їх біметалічних композицій типу сплав (Ag-Au) та «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}$-$Ag_{оболонка}$, $Ag_{ядро}$-$Au_{оболонка}$):

– антимікробна дія до грам-негативних штамів *E. coli* та *P. Aeruginosa (*МІК та МБК становить на рівні 12,5-40,0 мкг/мл та 32,0-160,0 мкг/мл та грам-позитивного штаму *S. aureus (*31,0-310 мкг/мл*),* антифунгіцидна дія до *C. albicans* (23,0-85,0 мкг/мл). Встановлено, що інтенсивність прояву антимікробних властивостей залежить від складу дисперсій НЧ і знижується в ряду: $Ag \geq Au_{ядро}Ag_{оболонка} > Au\text{-}Ag_{сплав} > Au$; залежність від типу стабілізатора і знижується в ряду: $Ag_{цит} \geq Ag_{виноград\ (Vitis)} > Ag_{кмц} > Ag_{альг} \geq Ag_{ПВП} \geq Ag_{ПВС} > Ag_{Tween.}$ Проведено дослідження антимікробної ефективності та одержано висновок щодо безпечності наносистем (показники токсичності, токсиколого - гігієнічні показники безпеки): звіт «ЕКОГІНТОКС» ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І. Медведя МОЗ України».

– антиоксидантна активність дисперсій наночастинок проявляється виключно при використанні в якості стабілізаторів екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини виноград (*Vitis*), апельсин (*Citrus)*, яблуко *(Rosaceae*), банан *(Musaceae*) на рівні ~50–90% для концентрацій наносистем 0,12-1,5 мг/мл. Встановлено, що антиоксидантна активність плазмохімічно одержаних наносистем із застосуваннм вторинної рослинної сировини корелює з загальним вмістом поліфенольних сполук (ЗВФС), флавоноїдів (ЗВФ) та антиоксидантною активністю індивідуальних поліфенольних сполук екстрактів і зменшується в ряду: НЧ/виноград *(Vitis)*> НЧ/апельсин (*Citrus*)> НЧ/персик (*Prunus persica*)> НЧ/слива (*Prunus domestica*) > НЧ/яблуко (*Rosaceae*)> НЧ/банан (*Musaceae*)*;*

– каталітична активність НЧ до відновлення органічних сполук ряду: нітрофеноли (4-нітрофенол, 2-нітрофенол), індикатори/барвники (метиленовий синій, метилоранж, індигокармін (Е 132), барвник Е 124 (Понсо 4R)) за присутності реагента відновника боргідрату залежить від складу наносистем (НЧ) і знижується в ряду (за константою швидкості): Au/Ag $_{ядро\text{-}оболонка}$ > Au/Ag $_{сплав}$ > Au > Ag.

– оптичні властивості: для НЧ $Ag_{ядро}$-$Au_{оболонка}$ збільшення чутливості об’ємного показника заломлення у 1,2–2,2 рази (в порівнянні з монометалом ядра) встановлено для НЧ: $d_{ядра}$=30 ± 3 нм і $d_{обол}$=10 ± 2,1 нм; $d_{ядра}$=40 ± 3 нм $d_{обол}$=6 ± 2,1 нм; для сиситем $Au_{ядро}$-$Ag_{оболонка}$ збільшення чутливості в 2–3 рази для НЧ: $d_{ядра}$=30 ± 5 нм і $d_{обол}$=10 ± 2,1 нм, $d_{ядра}$=40 ± 3 нм і $d_{обол}$=20÷40 ± 2,1 нм: радіусом $d_{ядра}$=50 ± 3 нм і $d_{обол}$=30÷40 ± 1,1 нм.

5. Науково обґрунтовано і експериментально підтверджено залежність функціональних властивостей наносистем від їх фізико–хімічних характеристик та складу. Визначено наступну пріоритетність характеристик одержаних наносистем для прояву функціональних властивостей: антимікробних – *«склад наносистеми»*> «*дзета-потенціал*»> «*середній розмір* $d_{срНЧ}$»; антиоксидантних – «*електрокінетичний потенціал*» > «*загальний вміст поліфенольних сполук в продуктах перероблення рослинної сировини*»;

каталітичних – «*склад наносистеми*» > «*середній розмір* $d_{срНЧ}$»; сенсорних – «*склад наносистеми*» > «*середній розмір* $d_{срНЧ}$» > «*електрокінетичний потенціал*».

6. Одержано композити складу $TiO_2/Au,Ag_{НЧ}$. Встановлено, що модифікування оксиду наночастинками забезпечує зменшення ширини забороненої зони до 2,6–2,8 еВ. Продемонстровано, що плазмохімічно одержані композити проявляють вищу фотокаталітичну активнусть в реакціях деструкції барвників (індигокармін (Е 132), барвник Е 124 (Понсо 4R)), лікарських та ветеринарних засобів (диклофенак, тетрациклін, ципрофлоксацин), дозволяють зменшити довжину хвилі опромінення з УФ-С/В до УФ-А зони. Біметалічні наносистеми типу «сплав» Ag-Au та «ядро-оболонка» демонструють підвищені в порівнянні з монометалічними металами фотокаталітичні властивості. Прояв антимікробних властивостей композитів корелює з відповідними показниками дисперсій наночастинок.

7. На основі експериментальних досліджень розроблено принципові технологічні схеми одержання благородних матеріалів та композитів з використанням плазмохімічного способу синтезу з функціональними властивостями.

8. Розроблено принципові технологічні схеми одержання дисперсій наночастинок металів та композитів з використанням плазмохімічного способу синтезу, що впроваджено на ТОВ "Науково-виробниче підприємство "КНП-ТЕХНОЛОГІЯ" (м. Дніпро).

9. Здійснено виробничі та дослідно-промислові випробування одержаних наносистем на ТОВ «ФЛЮЇД МЕНЕДЖМЕНТ СІСТЕМС» (м. Київ), ТОВ «Лукі-лук» (м. Київ), ТОВ «Лак-Санте» (м. Київ), ТОВ «Агроперемога» (м. Дніпро), ТОВ «Дніпролія» (м. Дніпро), ТОВ «РІДМЕДСИНТЕЗ» (м. Дніпро), ТОВ Бердянский м’ясокомбінат (м. Бердянськ).

10. Розроблені та впроваджені склади і технологія виготовлення косметичних засобів та засобів лікувальної косметики з нанометалами для формування у продукції виражених антимікробних та антиоксидантних

властивостей (ТОВ «Лукі-лук» (м. Київ), ТОВ «Лак-Санте» (м. Київ). Розроблена технічна документація ТУ У 20.4-44528312-001:2022 «Засіб косметичний антисептичний; Технічні умови». Одержано акт державної санітарно-епідеміологічної експертизи №12-2-18-2/7003.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Syafiuddin A. et. al. A review of silver nanoparticles: research trends, global consumption, synthesis, properties, and future challenges. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2017. Vol. 64(7). P. 732–756.

2. Global nanosilver market – industry analysis and forecast (2018-2026) – by method of synthesis, end user, and region : веб-сайт. URL: https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-nanosilver-market/28828/ (дата звернення: 08.06.22).

3. 2022-2029 Global nanosilver professional market research report, analysis from perspective of segmentation (competitor landscape, type, application, and geography) URL: веб-сайт. https://360researchreports.com/2022-2029-global-nanosilver-professional-market-19995238/ (дата звернення: 08.06.22).

4. Nanomaterials market size, share & trends analysis report by product (gold, silver, iron, copper), by application (aerospace, automotive, medical), by region, and segment forecasts, 2021 - 2028 : веб-сайт. URL: https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/nanotechnology-and-nanomaterials-market (дата звернення: 08.06.22).

5. Bai R. G., Sabouni R., Husseini G. Green nanotechnology – a road map to safer nanomaterials. *Applications of Nanomaterials. A volume in Micro and Nano Technologies /* ed. by S. M. Bhagyaraj, O. S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, S. Thomas. Woodhead Publishing, 2018. P. 133159.

6. Janković, N. Z., Plata, D. L. Engineered nanomaterials in the context of global element cycles. *Environmental science. Nano*. 2019. Vol. 6. P. 2697–2711.

7. Allied market – silver nanoparticles market by synthesis method, shape, application: opportunity analysis and industry forecast, 2020–2027 2028 : веб-сайт. URL: https://www.alliedmarketresearch.com/silver-nanoparticles-market-A06923) (дата звернення: 08.06.22).

8. Nano silver market by end-user industry (electrical & electronics, pharmaceuticals, food & beverage, clothing & textile, personal care & cosmetics, water treatment, and others), and by method of synthesis (physical, biological, and chemical reduction): global opportunity analysis and industry forecast, 2014-2022 : веб-сайт. URL: https://www.premiummarketinsights.com/reports-amr/nano-silver-market (дата звернення: 08.06.22).

9. Nanosilver market – forecast (2021-2026), by IndustryARC : веб-сайт. URL: https://www.industryarc.com/Report/16170/nanosilver-market.html (дата звернення: 08.06.22).

10. Nanosilver market size, share & trends analysis report by application, regional outlook, competitive strategies, and segment forecasts, 2019 to 2025 : веб-сайт. URL: https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/nanosilver-market (дата звернення: 08.06.22).

11. Global nano silver colloid market by type (pharma grade, food grade, industrial grade), by application (mineral supplement, soap, antiseptic, others) and by

region (North America, Latin America, Europe, Asia Pacific and Middle East & Africa), forecast to 2028 : веб-сайт. URL: https://www.cognitivemarketresearch.com/nano-silver-colloid-market-report/ (дата звернення: 08.06.22).

12. Sila Temizel-Sekeryan, Andrea L. Hicks. Global environmental impacts of silver nanoparticle production methods supported by life cycle assessment. *Resources, Conservation and Recycling*. Vol. 156. 2020.

13. Metal and metal oxide nanoparticles market analysis by product type (metal nanoparticles (titanium, silicon, aluminum, iron, gold, copper, silver, magnesium, platinum, zinc, others) - size, share, outlook, and opportunity analysis, 2020 - 2027 : URL: https://www.coherentmarketinsights.com/market-insight/metal-and-metal-oxide-nanoparticles-market-3951/ (дата звернення: 08.06.22).

14. Gold nanoparticles market - growth, trends, Covid-19 impact, and forecasts (2022 - 2027) : веб-сайт. URL: https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/gold-nanoparticles-market (дата звернення: 08.06.22).

15. ISO/TS 27687:2008. Nanotechnologies – Terminology and definitions for nano-objects – Nanoparticle, nanofibre and nanoplate. [issued 2008–08–15]. ISO, 2008. 7 p.

16. ISO/TS 80004-1:2015. Nanotechnologies – Vocabulary – Part 1: Core terms. [issued 2015–12]. ISO, 2015. 3 p.

17. ISO 17200:2020 (en). Nanotechnology — Nanoparticles in powder form — Characteristics and measurements. [issued 2020–09]. ISO, 2015. 8 p.

18. Павлыго Т. М., Сердюк Г. Г., Шевченко В. И. Стандартизация в области нанотехнологий и наноматериалов. *Наноструктурное материаловедение*. 2010. № 3. С. 70–80.

19. ISO/TR 11360:2010. Nanotechnologies – Methodology for the classification and categorization of nanomaterials. [issued 2010–07–15]. ISO, 2010. 32 p.

20. Song K. S. et. al. Introducing a new international standard ISO/TS 20660: Specification of characteristics and measurement methods for antibacterial silver nanoparticles. *Journal of Nanomedicine*. 2020. Vol. 3(1): 1019.

21. Державна науково-технічна програма «Нанотехнології і наноматеріали» на 2010–2014 роки (Постанова Кабінету Міністрів України від 28 жовтня 2009 р. № 1231). *Офіційний вісник України*. 2009. № 90. 9 с.

22. Довідкове видання "Перспективні науково-технічні розробки НАН України" (2017, 2019) URL: https://www.nas.gov.ua/RDOutput/UA/book2017 (дата звернення: 08.06.22).

23. Булавінець Т. О. Фотодинамічні властивості наноструктур в умовах плазмонного резонансу для біомедичних застосувань : дис… д-ра. філос. : 153. Львів, 2020. 175 с.

24. Прискока А. О. Експериментальне обґрунтування фармакологічних властивостей наночастинок срібла : дис… канд. фарм. Наук : 14.03.05. Харків, 2016.

25. Муха Ю. П. Фізико-хімічні закономірності формування, стабілізації та функціонального використання наносистем золота і срібла в біомедицині : д-ра хім. наук : 02.00.04. Київ, 2021. 199 с.

26. Кудина Е. А. Амфифильные гребнеобразные сополимеры малеинового ангидрида для получения самоорганизованных мицеллярных агрегатов и наночастиц серебра : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06. Львов, 2010. 148 с.

27. Шепіда М. В. Осадження наноструктурованих металів (Ag, Au, Pd) на кремній електролізом і гальванічним заміщенням з розчинів DMSO та DMF : дис. ... канд. техн наук : 05.17.03. Харків, 2019. 133 с.

28. Горностай О. В. Закономірності отримання наночастинок Ag і Cu з парової фази у вакуумі в рідких та на порошкоподібних матрицях біомедичного призначення : дис. ... канд. техн наук : 05.02.01. Київ, 2021. 141 с.

29. Донцова Т. А. Металоксидні наноматеріали та нанокомпозити екологічного призначення : дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.01. Київ, 2021. 391 с.

30. Мирна Т. А., Яремчук Г. Г. Одержання і оптичні властивості нанокомпозитів на основі рідких кристалів з біметалічними Au+Ag наночастинками типу сплаву. *Українській хімічний журнал*. Т. 85, № 5. С. 54–59.

31. Sarfraz N., & Khan I. Plasmonic gold nanoparticles (aunps): properties, synthesis and their advanced energy, environmental and biomedical applications. *Chemistry – An Asian Journal*. 2021. V. 16(7). P. 720–742.

32. Cunningham B. et. al. Silver nanoparticles stable to oxidation and silver ion release show size-dependent toxicity In Vivo. *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11(6): 1516.

33. Kowalczyk P. et. al. All that glitters is not silver – A new look at microbiological and medical applications of silver nanoparticles. *International journal of molecular sciences*. 2021. Vol. 22(2), 854.

34. Nano silver market by end-user industry (electrical & electronics, pharmaceuticals, food & beverage, clothing & textile, personal care & cosmetics, water treatment, and others), and by method of synthesis (physical, biological, and chemical reduction): global opportunity analysis and industry forecast, 2014-2022 : URL: https://www.alliedmarketresearch.com/nano-silver-market (дата звернення: 08.06.22).

35. Lee S. H., Jun B. H. Silver nanoparticles: synthesis and application for nanomedicine. *International journal of molecular sciences*. 2019. Vol. 20(4):865.

36. Calderón-Jiménez B. et. al. Silver nanoparticles: technological advances, societal impacts, and metrological challenges. *Frontiers in Chemistry*. 2017. Vol. 5:6.

37. Godoy-Gallardo M. et. al. Antibacterial approaches in tissue engineering using metal ions and nanoparticles: From mechanisms to applications. *Bioactive Materials*. 2021. Vol. 6(12). P. 4470–4490.

38. Sofi H. S. et. al. Regenerated cellulose nanofibers from cellulose acetate: Incorporating hydroxyapatite (HAp) and silver (Ag) nanoparticles (NPs), as a scaffold for tissue engineering applications. Materials Science and Engineering: C. 2021. Vol. 118: 111547.

39. Silva-Holguín P. N., Reyes-López S. Y. Synthesis of hydroxyapatite-Ag composite as antimicrobial agent. *Dose response*. 2020. 4th September. Vol. 18(3):1559325820951342.

40. Said M. M. et. al. Multifunctional hydroxyapatite/silver nanoparticles/cotton gauze for antimicrobial and biomedical applications. *Nanomaterials.* 2021. Vol. 11(2): 429.

41. Liu Y. et al., Silver nanoparticle-embedded hydrogel as a photothermal platform for combating bacterial infections. *Chemical Engineering Journal*. 2020. Vol. 382:122990.

42. Wang T. et. al. Polyvinyl alcohol/sodium alginate hydrogels incorporated with silver nanoclusters via green tea extract for antibacterial applications. *Designed monomers and polymers*. 2020. Vol. 23(1). P. 118–133.

43. Wahid F. et. al. Recent advances in antimicrobial hydrogels containing metal ions and metals/metal oxide nanoparticles. *Polymers*. 2017. Vol. 9(12): 636.

44. Mohan A. et. al. Oxidative stress induced antimicrobial efficacy of chitosan and silver nanoparticles coated Gutta-percha for endodontic applications. *Materials Today Chemistry*. 2020. Vol. 17: 100299.

45. Yin I. X. et. al. The antibacterial mechanism of silver nanoparticles and its application in dentistry. *International journal of nanomedicine*. (2020). Vol. 15. P. 2555–2562.

46. Wong J., Zou T., Lee A., & Zhang C. The potential translational applications of nanoparticles in endodontics. *International journal of nanomedicine*. 2021. Vol. 16. P. 2087–2106.

47. Vigneswari S. et. al. Transformation of biowaste for medical applications: incorporation of biologically derived silver nanoparticles as antimicrobial coating. *Antibiotics*. 2021. Vol. 10(3):229.

48. Craciunescu O. et. al. Biosynthesis of silver nanoparticles in collagen gel improves their medical use in periodontitis treatment. *Particulate Science and Technology*. 2019. Vol. 37:6. P. 757-763. doi:10.1080/02726351.2018.1455780

49. Takamiya A. S. et. al. Biocompatible silver nanoparticles incorporated in acrylic resin for dental application inhibit Candida albicans biofilm. *Materials Science and Engineering: C*. 2021. Vol. 118:111341.

50. Nguyen D. D. et. al. Toward understanding the purely geometric effects of silver nanoparticles on potential application as ocular therapeutics via treatment of bacterial keratitis. *Materials Science and Engineering: C*. 2021. Vol. 119:111497.

51. Zhang X. F. et. al. Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches. *International journal of molecular sciences*. 2016. Vol. 17(9): 1534.

52. Rónavári A. et. al. Green silver and gold nanoparticles: biological synthesis approaches and potentials for biomedical applications. *Molecules*. 2021. Vol. 26(4): 844.

53. Quintero-Quiroz C. et al. Synthesis and characterization of a silver nanoparticle-containing polymer composite with antimicrobial abilities for application in prosthetic and orthotic devices. *Biomaterial Research*. 2020. Vol. 24:13

54. Salleh A. et. al. The potential of silver nanoparticles for antiviral and antibacterial applications: a mechanism of action. *Nanomaterials.* 2020. Vol. 10(8):1566.

55. Jeremiah S. S. et. al. Potent antiviral effect of silver nanoparticles on SARS-CoV-2. *Biochemical and biophysical research communications*. 2020. Vol. 533(1). P. 195–200.

56. Das C. et. al. Silver-based nanomaterials as therapeutic agents against coronaviruses: a review. *International journal of nanomedicine*. 2020. Vol. 15. P. 9301–9315.

57. Maduray K., Parboosing R. Metal nanoparticles: a promising treatment for viral and arboviral infections. *Biological trace element research*. (2021). Vol. 199(8). P. 3159–3176. 58. Tortella G. et. al. Bactericidal and virucidal activities of biogenic metal-based nanoparticles: advances and perspectives. *Antibiotics.* 2021. Vol. 10(7):783.

59. Wibawa P. J. et. al. Green synthesized silver nanoparticles immobilized on activated carbon nanoparticles: antibacterial activity enhancement study and its application on textiles fabrics. *Molecules.* 2021. Vol. 26(13):3790.

60. Hoyo J, Ivanova K, Torrent-Burgues J, Tzanov T. Interaction of silver-lignin nanoparticles with mammalian mimetic membranes. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology.* 2020. Vol. 8:439.

61. Rodrigues M. C. et. al. Biogenic synthesis and antimicrobial activity of silica-coated silver nanoparticles for esthetic dental applications. *Journal of Dentistry*. 2020. Vol. 96: 103327.

62. Deshmukh S. P., Patil S. M., Mullani S. B., Delekar S. D. Silver nanoparticles as an effective disinfectant: A review. *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications*. 2019. Vol. 97. P. 954–965.

63. Rabajczyk A. et. al. Nanometals-containing polymeric membranes for purification processes. *Materials*. 2021. Vol. 14(3):513.

64. Trinh V. T. et. al. Phosphate adsorption by silver nanoparticles-loaded activated carbon derived from tea residue. *Scientific Reports*. 2020. Vol. 10:3634.

65. Prashantha Kumar T. K. M. et. al. Highly efficient performance of activated carbon impregnated with Ag, ZnO and Ag/ZnO nanoparticles as antimicrobial materials. *RSC Advances.* 2015. Vol. 5(130). Vol. 108034–108043.

66. Bhardwaj A. K., Sundaram S., Yadav K. K., Srivastav A. L. An overview of silver nano-particles as promising materials for water disinfection. *Environmental Technology & Innovation*. 2021. Vol. 23: 101721.

67. Taha A., Ben Aissa M., Da'na E. Green synthesis of an activated carbon-supported Ag and ZnO nanocomposite for photocatalytic degradation and its antibacterial activities. *Molecules.* 2020. Vol. 25(7):1586.

68. Trinh V. T. et. al. Phosphate adsorption by silver nanoparticles-loaded activated carbon derived from tea residue. *Scientific Reports.* 2020. Vol. 10:3634.

69. Tuan T. Q. et. al. Preparation and properties of silver nanoparticles loaded in activated carbon for biological and environmental applications. *Journal of Hazardous Materials.* 2011. Vol. 192(3). P. 1321–1329.

70. Sobhan A. et. al. Development of an activated carbon-based nanocomposite film with antibacterial property for smart food packaging. *Materials Today Communications*. 2020. Vol. 23:101124.

71. Gadkari R. R., Ali S. W., Alagirusamy R., Das A. Silver nanoparticles in water purification: opportunities and challenges. *Modern age environmental problems and their remediation*. Edited by M. Oves, M. Zain Khan, M.I. Ismail. Springer, Cham. 2018. P. 229–237.

72. Pankongadisak P., Ruktanonchai U. R., Supaphol P., & Suwantong O. Preparation and characterization of silver nanoparticles-loaded calcium alginate beads embedded in gelatin scaffolds. *American Association of Pharmaceutical Scientists Journal PharmSciTec*. 2014. Vol. 15(5). P. 1105–1115.

73. Wang B. et. al. Alginate-based composites for environmental applications: A critical review. *Critical reviews in environmental science and technology*. 2018. Vol. 49(4). P. 318–356.

74. Зайченко Г. В. та ін. Перспективи розробки іноваційного нанокомпозиту з сорбційними та протимікробними властивостями. *Вістник проблем біології і медицини*. 2019. №1. Т. 1 (148). С. 37–42.

75. Zienkiewicz-Strzałka M. et. al. Silver nanoparticles on chitosan/silica nanofibers: characterization and antibacterial activity. *International journal of molecular sciences*. 2019. Vol. 21(1):166.

76. Chen L., Peng X. Silver nanoparticle decorated cellulose nanofibrous membrane with good antibacterial ability and high water permeability. *Applied Materials Today.* 2017. Vol. 9. P. 130–135. doi:10.1016/j.apmt.2017.06.005

77. Mpenyana-Monyatsi L., Mthombeni N. H., Onyango M. S., Momba M. N. Cost-effective filter materials coated with silver nanoparticles for the removal of pathogenic bacteria in groundwater. *International journal of environmental research and public health*. 2012. Vol. 9(1). P. 244–271.

78. Amini E. et al. Silver-nanoparticle-impregnated cellulose nanofiber coating for packaging paper. *Cellulose*. 2016. Vol. 23. P. 557–570.

79. Yu Yu. et al. Purifying water with silver nanoparticles (AgNPs)-incorporated membranes: Recent advancements and critical challenges. *Water Research*. 2022. Vol. 222:118901.

80. Shams F. Ahmed, M. Mofijur, B. Ahmed, T. Mehnaz, F. Mehejabin, D. Maliat, A. Tuan Hoang, G.M. Shafiullah. Nanomaterials as a sustainable choice for treating wastewater. *Environmental Research*. 2022. Vol. 214:113807/

81. Progress on Sanitation and Drinking-Water. World Health Organization and United Nations Children's Funds. WHO and UNICEF. Geneva, Switzerland: World Health Organization, 2015. 90 p.

82. Attatsi I. K., Nsiah F. Application of silver nanoparticles toward Co(II) and Pb(II) ions contaminant removal in groundwater. *Applied Water Science.* 2020. Vol. 10:152

83. Silver in drinking-water draft. Background document for development of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva: World Health Organization, 2021. 33 p.

84. Zheng Y. et al. Nanostructured ZnO/Ag film prepared by magnetron sputtering method for fast response of ammonia gas detection. *Molecules.* 2020. Vol. 25(8):1899.

85. Wang S. et al. Fabrication of ZnO nanoparticles modified by uniformly dispersed Ag nanoparticles: enhancement of gas sensing performance. *ACS omega.* 2020. Vol. 5(10). P. 5209–5218.

86. D. Mott, J. Lee, N. T. B. Thuy, Y. Aoki, P. Singh and S. Maenosono, Japanese. *Journal of Applied Physics*. 2011. Vol. 50. 065004.

87. Peng J. et al. Enhanced photocatalytic ozonation of phenol by Ag/ZnO nanocomposites. *Catalysts*. 2019. Vol. 9(12):1006.

87. Chakhtouna H. et al. Recent progress on Ag/TiO_2 photocatalysts: photocatalytic and bactericidal behaviors. *Environmental science and pollution research*. 2021. Vol. 28. P. 44638–44666.

88. Abbad S. et al. Effect of silver doping on the photocatalytic activity of TiO_2 nanopowders synthesized by the sol-gel route. *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2020. Vol. 8:103718.

89. Badawy M. I. et al. Fabrication of Ag/TiO_2 photocatalyst for the treatment of simulated hospital wastewater under sunlight. *Environmental Progress & Sustainable Energy.* 2014. Vol. 33. P. 886–894.

90. Chaker H., Khaoulani S., Bengueddach A., Fourmentin S. Photocatalytic degradation of methyl orange and real wastewater by silver doped mesoporous TiO_2 catalysts. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.* 2016. Vol. 318. P. 142–149.

91. Parangi T., Mishra M. K. Titania nanoparticles as modified photocatalysts: a review on design and development. *Comments on Inorganic Chemistry*. 2019. Vol. 39. P. 90–126.

92. Srikanth B. et al. Recent advancements in supporting materials for immobilised photocatalytic applications in waste water treatment. *Journal of Environmental Management*. 2017. Vol. 200. P. 60–78.

93. Perović K. et al. Recent achievements in development of TiO_2-based composite photocatalytic materials for solar driven water purification and water splitting. *Materials*. 2020. Vol. 13(6): 1338.

94. D. Kanakaraju, F. Diwvya anak Kutiang, Y. C. Lim, P. S. Goh. Recent progress of Ag/TiO_2 photocatalyst for wastewater treatment: Doping, co-doping, and green materials functionalization. *Applied Materials Today*. 2022. Vol. 27:101500

95. Kokkinos P., Mantzavinos D., Venieri D. Current trends in the application of nanomaterials for the removal of emerging micropollutants and pathogens from water. *Molecules.* 2020. Vol. 25(9):2016.

96. Кобаса І. М., Кондратьєва І. В., Кропельницька Ю. В., Панімарчук О. І. Сенсибілізація титан(IV) оксиду цвітер-іонним барвником у фотокаталітичному процесі окиснення йодид іонів. *Науковий вісник Чернівецького університету. Хімія.* 2016. Вип. 771. С. 32–37.

97. Кух А. А. Новітній композитний адсорбент-фотокаталізатор на основі титан (IV) оксиду : дис. … д-ра філософ : 161. Київ, 2021. 166 с.

98. Zhang Z. et al. Facile one-step synthesis of $TiO_2/Ag/SnO_2$ ternary heterostructures with enhanced visible light photocatalytic activity. *Scientific reports*. 2018. Vol. 8(1):10532.

99. Marimuthu S. et al. 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*. 2020. Vol. 205:111823.

100. Халед Г. Ф. Х. Б. Технологія виробництва електрохемілюмінесцентного сенсорного елементу для визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів : дис. … канд. техн. наук : 05.27.06 . Харків, 2020. 165 с.

101. Jouyban A., Rahimpour E. Optical sensors based on silver nanoparticles for determination of pharmaceuticals: An overview of advances in the last decade. *Talanta*. 2020. Vol. 217:121071. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121071

102. Jouyban A., Rahimpour E. Sensors/nanosensors based on upconversion materials for the determination of pharmaceuticals and biomolecules: An overview. *Talanta.* Vol. 220:121383.

103. Chen C.-H., Wang C.-C., Ko P.-Yu., Chen Ye.-L. Nanomaterial-based adsorbents and optical sensors for illicit drug analysis. *Journal of Food and Drug Analysis*. 2020. Vol. 28(4):11.

104. Gao M. et al. Silver nanoparticles for the visual detection of lomefloxacin in the presence of cysteine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2018. Vol. 205. P. 72–78.

105. Kailasa S. K. et al. Recent progress on surface chemistry of plasmonic metal nanoparticles for colorimetric assay of drugs in pharmaceutical and biological samples, *Trends in Analytical Chemistry*. 2018. Vol. 105. P. 106–120.

106. Derayeaa S. M., Omar M. A., Hammad M. A., Hassanb Y. F., Application of surface plasmon resonance of citrate capped silver nanoparticles for the selective determination of some fluoroquinolone drugs. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*. 2017. Vol. 7. P. 016- 024.

107. Ramalingam K. et al. Silver nanoparticles for melamine detection in milk based on transmitted light intensity. *IET Science, Measurement & Technology.* 2017. Vol. 11(2). P. 171–178.

108. Ping H. et al. Visual detection of melamine in raw milk by label-free silver nanoparticles. *Food Control*. 2012. Vol. 23(1). P. 191–197.

109. Varun S., Kiruba Daniel S. C. G., Gorthi, S. S. Rapid sensing of melamine in milk by interference green synthesis of silver nanoparticles. *Materials Science and Engineering: C.* 2017. Vol. 74. P. 253–258.

110. Zhang Z., Lin M., Zhang S., Vardhanabhuti B. Detection of aflatoxin M1 in milk by dynamic light scattering coupled with superparamagnetic beads and gold nanoprobes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2013. Vol. 61(19):4520–4525. https://doi.org/10.1021/jf400043z

111. Kumar V., Guleria P., Mehta S. K. Nanosensors for food quality and safety assessment. *Environmental Chemistry Letters*. 2017. Vol. 15. P. 165–177.

112. Yang T., Duncan T.V. Challenges and potential solutions for nanosensors intended for use with foods. *Nature Nanotechnology*. 2021. Vol. 16. P. 251–265.

113. Echegoyen Y., Nerín C. Nanoparticle release from nano-silver antimicrobial food containers. *Food and Chemical Toxicology*. 2013. Vol. 62. P. 16–22. https://doi.org/10.1016/j.fct.2013.08.014

114. Gold Nanoparticles Market: Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2021-2026. URL: https://www.researchandmarkets.com/reports/5353361/gold-nanoparticles-market-global-industry (дата звернення: 01.03.2022).

115. Dreaden E. C. et al. The golden age: gold nanoparticles for biomedicine. *Chemical Society Reviews.* 2012. Vol. 41(7). P. 2740–2779.

116. Amina S. J., Guo B. A review on the synthesis and functionalization of gold nanoparticles as a drug delivery vehicle. *International Journal of Nanomedicine*. 2020. Vol. 15. P9823-9857

117. Kneipp K., Moskovits M., Kneipp H. Surface-enhanced raman scattering: physics and applications. Springer Berlin, Heidelberg, 2006. 486 p.

118. Khan M. et all. Synthesis of Au, Ag, and Au–Ag bimetallic nanoparticles using pulicaria undulata extract and their catalytic activity for the reduction of 4-nitrophenol. *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10:1885.

119. Eom N., Messing M. E., Johansson J., Deppert K. General trends in core–shell preferences for bimetallic nanoparticles. *ACS Nano.* 2021. Vol. 15(5). P. 8883-8895.

120. Ghosh Chaudhuri R. G., Paria S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chemical Reviews*. 2012. Vol. 112. P. 2373−2433.

121. Bochicchio D., Ferrando R. Morphological instability of coreshell metallic nanoparticles. *Physical review: B. Covering condensed matter and materials physics*. 2013. Vol. 87:165435.

122. Gaudry M. et al. Size and composition dependence in the optical properties of mixed (transition metal/boble metal) embedded clusters. *Physical review: B. Covering condensed matter and materials physics.* 2003. Vol. 67:155409.

123. Borah R., Verbruggen S. W. Silver–gold bimetallic alloy versus core–shell nanoparticles: implications for plasmonic enhancement and photothermal applications. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2020. Vol. 124 (22). P. 12081-12094.

124. Wang A., Liu X. Y., Mou C.-Y., Zhang T. Understanding the synergistic effects of gold bimetallic catalysts. *Journal of Catalysis*. 2013. Vol. 308. P. 258–271.

125. Behera A. et al. Bimetallic nanoparticles: Green synthesis, applications, and future perspectives. *Multifunctional Hybrid Nanomaterials for Sustainable Agri-Food and Ecosystems* / ed. K. A. Abd-Elsalam. Elsevier, 2020. P. 639–682.

126. Arora N., Thangavelu K., Karanikolos G. N. Bimetallic nanoparticles for antimicrobial applications. *Frontiers in Chemistry.* 2020. Vol. 8:412.

127 Трахтенберг І. М., Дмитруха Н. М. Наночастинки металів, методи отримання, сфери застосування, фізико-хімічні та токсичні властивості. *Український журнал з проблем медицини праці*. 2013. № 4(37). С. 62–74.

128. Чекман І. С. та ін. Противірусна активність наночастинок металів: погляд на проблему. *Український медичний часопис*. 2015. № 5(109). С. 45–48.

129. Prakash O., Sil S., Verma T., Umapathy S. Direct detection of bacteria using positively charged Ag/Au bimetallic nanoparticles: a label-free surface-enhanced raman scattering study coupled with multivariate analysis. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2020. Vol. 124 (1). P. 861–869.

130. Gambucci M., Cambiotti E., Sassi P., Latterini L. Multilayer gold-silver bimetallic nanostructures to enhance SERS detection of drugs. *Molecules.* 2020. Vol. 25(15):3405.

131. Loiseau A. et al. Silver-based plasmonic nanoparticles for and their use in biosensing. *Biosensors*. 2019. Vol. 9(2):78.

132 Pirzada M., Altintas Z. Nanomaterials for healthcare biosensing applications. *Sensors.* 2019. Vol. 19(23):5311.

133. Chen L., Hwang E., Zhang J. Fluorescent nanobiosensors for sensing glucose. *Sensors* 2018. Vol. 18(5):1440.

134. Mathaweesansurn A., Vittayakorn N., Detsri E. Highly sensitive and selective colorimetric sensor of Mercury (II) based on layer-by-layer deposition of Gold/Silver bimetallic nanoparticles. *Molecules*. 2020. Vol. 25(19):4443.

135. Huynh K. H. et al. Synthesis, properties, and biological applications of metallic alloy nanoparticles. *International journal of molecular sciences*. 2020. Vol. 21(14): 5174.

136. Kim T. et al. A Gold/Silver hybrid nanoparticle for treatment and photoacoustic imaging of bacterial infection. *ACS Nano*. 2018. Vol. 12(6). P. 5615–5625.

137. Bhol P. et al. Modern chemical routes for the controlled synthesis of anisotropic bimetallic nanostructures and their application in catalysis. *Frontiers in chemistry*. 2020. Vol. 8:357.

138. Sivaranjan K. et al. Effect of hybrid mono/bimetallic nanocomposites for an enhancement of catalytic and antimicrobial activities. *Scientific reports*. 2020. Vol. 10(1):2586.

139. Latif-ur-Rahman Shah A. et al. Synthesis, characterization, and application of Au–Ag alloy nanoparticles for the sensing of an environmental toxin, pyrene. *Journal of Applied Electrochemistry.* 2015. Vol. 45. P. 463–472.

140. Majdalawieh A., Kanan M. C., El-Kadri O., Kanan S. M. Recent advances in gold and silver nanoparticles: synthesis and applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnologe.* 2014. Vol. 14(7). P. 4757–4780.

141. Almatroudi A. Silver nanoparticles: synthesis, characterisation and biomedical applications. *Open life sciences*. 2020. Vol. 15(1). P. 819–839.

142. Zhang X. F., Liu Z. G., Shen W., Gurunathan S. Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches. *International journal of molecular sciences*. 2016. Vol. 17(9):1534.

143. Syafiuddin A. et al. A review of silver nanoparticles: research trends, global consumption, synthesis, properties, and future challenges. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2017. Vol. 64(7). P. 732–756.

144. Zhang Z. et al. Recent advances in synthetic methods and applications of silver nanostructures. *Nanoscale research letters*. 2018. Vol. 13(1):54.

145. Fazio E. et al. Nanoparticles engineering by pulsed laser ablation in liquids: concepts and applications. *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10:2317.

146. Rafique M. et al. Laser ablation synthesis of silver nanoparticles in water and dependence on laser nature. *Optical and Quantum Electronics*. 2019. Vol. 51:179.

147. Zhang D. S., Göekce B., Barcikowski S. Laser synthesis and processing of colloids: fundamentals and applications. *Chemical Reviews*. 2017. Vol. 117. P. 3990–4103.

148. Pandey J. K. et al. Silver nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation: as a potent antibacterial agent for human enteropathogenic gram-positive and gram-negative bacterial strains. *Applied Biochemistry and Biotechnology.* 2014. Vol. 174. P. 1021–1031.

149. Menazea A. A. Femtosecond laser ablation-assisted synthesis of silver nanoparticles in organic and inorganic liquids medium and their antibacterial efficiency. *Radiation Physics and Chemistry*. 2020. Vol. 168:108616

150. Mostafa A. M., Menazea A. A. Polyvinyl alcohol/silver nanoparticles film prepared via pulsed laser ablation: an eco-friendly nano-catalyst for 4-nitrophenol degradation. *Journal of Molecular Structure*. 2020. Vol. 1212:128125.

151. Qayyum H. et al. Synthesis of Silver and Gold nanoparticles by pulsed laser ablation for nanoparticle enhanced laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Laser Applications*. 2019. Vol. 31:022014.

152. Горностай О. В. Закономірності отримання наночастинок Ag і Cu з парової фази у вакуумі в рідких та на порошкоподібних матрицях біомедичного призначення : дис. … канд. техн. наук : 05.02.01. Київ, 2021. 141 с.

153. Mukherji S., Bharti S., Shukla G., Mukherji S. Synthesis and characterization of size- and shape-controlled silver nanoparticles. *Physical Sciences Reviews*. 2019. Vol. 4(1):20170082.

154. Dawadi S. et al. Current research on silver nanoparticles: synthesis, characterization, and applications. *Journal of Nanomaterials*. 2021. Vol. 2021. Article ID 6687290.

155. Dugandžić V. et al. In situ hydrazine reduced silver colloid synthesis – Enhancing SERS reproducibility. *Analytica Chimica Acta*. 2016. Vol. 946. P. 73–79.

156. Solomon S. D. et al. Synthesis and study of silver nanoparticles. *Journal of Chemical Education*. 2007. Vol. 84. P. 322–325.

157. Chen X. et al. β-Cyclodextrin-functionalized silver nanoparticles for the naked eye detection of aromatic isomers. *ACS Nano*. 2010. Vol. 4 (11). P. 6387–6394.

158. Hietzschold S. et al. Does nitrate reductase play a role in silver nanoparticle synthesis? Evidence for NADPH as the sole reducing agent. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019. Vol. 7 (9). P. 8070–8076.

159. Marciniak L. et al. The effect of pH on the size of silver nanoparticles obtained in the reduction reaction with citric and malic acids. *Materials*. 2020. Vol. 13(23):5444.

160. Tejamaya M., Römer I., Merrifield R. C., Lead J. R. Stability of Citrate, PVP, and PEG coated silver nanoparticles in ecotoxicology media. *Environmental Science & Technology.* 2012. Vol. 46(13). P. 7011−7017.

161. Kilin D. S., Prezhdo O. V., Xia Y. Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles: Ab initio study of preferential surface coordination with citric acid. *Chemical Physics Letters.* 2008. Vol. 458. P. 113–116.

162. Zhang Q. et al. Systematic study of the synthesis of silver nanoplates: Is citrate a "magic" reagent? *Journal of the American Chemical Society.* 2011. Vol. 133. P. 18931–18939.

163. Oprica L. et al. Citrate-silver nanoparticles and their impact on some environmental beneficial fungi. *Saudi Journal of Biological Sciences.* 2020. Vol. 27(12). P. 3365–3375.

164. Dong X. et al. Shape control of silver nanoparticles by stepwise citrate reduction. *Journal of Physical Chemistry C.* 2009. Vol. 113. P. 6573–6576.

165. Zalakain I. et al. Synthesis and incorporation of dodecanethiol capped silver nanoparticles into poly(styrene-b-isoprene-b-styrene) block copolymer and their influence in the morphology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2013. 4Vol. 36. P. 170–177.

166. Nikolopoulou S. G., Boukos N., Sakellis E., Efthimiadou E. K. Synthesis of biocompatible silver nanoparticles by a modified polyol method for theranostic applications: Studies on red blood cells, internalization ability and antibacterial activity. *Journal of Inorganic Biochemistry*. 2020. Vol. 211:111177.

167. Torras M., Roig A. From silver plates to spherical nanoparticles: snapshots of microwave-assisted polyol synthesis. *ACS Omega.* 2020. Vol. 5 (11). P. 5731–5738.

168. Pérez J. E. et al. Synthesis of silver nanostructures by the polyol method and their statistical analysis using design of experiments. *MRS Online Proceedings Library.* 2011. Vol. 1371. P. 7–12. https://doi.org/10.1557/opl.2012.154

169. Pozun Z. D. et al. Why silver nanoparticles are effective for olefin/paraffin separations. *Journal of Physical Chemistry C.* 2011. Vol. 115 (5). P. 1811–1818.

170. Swensson B., Ek M., Gray D. G. In Situ preparation of silver nanoparticles in paper by reduction with alkaline glucose solutions. *ACS Omega*. 2018. Vol. 3 (8). P. 9449–9452.

171. Chouhan N. Silver Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Applications. *Silver Nanoparticles - Fabrication, Characterization and Applications* / edited by Khan Maaz. London: IntechOpen. 2018.

172. Kumar H. et al. Development of silver nanoparticles-loaded CMC hydrogel using bamboo as a raw material for special medical applications. *Chemical Papers*. 2019. Vol. 73. P. 953–964.

173. Hussain S. et al. Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles: effects of shape-directing cetyltrimethylammonium bromide, pH, sunlight and additives. *Bioprocess and Biosystems Engineering*. 2014. Vol. 37. P. 953–964.

174. Ershov B. G., Abkhalimov E. A. Mechanism of silver nucleation upon the radiation-induced reduction of its ions in polyphosphate-containing aqueous solutions. *Colloid Journal*. 2006. Vol. 68. P. 417–424.

175. Bauer C. A., Stellacci F., Perry J. W. Relationship between structure and solubility of thiol-protected silver nanoparticles and assemblies. *Topics in Catalysis*. 2008. Vol. 47. P. 32–41.

176. Melinte V. et al. Triazene UV-triggered photogeneration of silver/gold nanoparticles in block copolymer templates. *Journal of Nanoparticle Research.* 2015. Vol. 17:422.

177. Sharma V. K., Siskova K. M., Zboril R., Gardea-Torresdey J. L. Organic-coated silver nanoparticles in biological and environmental conditions: fate, stability and toxicity. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2014. Vol. 204. P. 15–34.

178. Moghimi-Rad J. et al. Shape-controlled synthesis of silver particles by surfactant self-assembly under ultrasound radiation. *Applied Nanoscience.* 2011. Vol. 1. P. 27–35.

179. Manjamadha V. P., Muthukumar K. Ultrasound assisted green synthesis of silver nanoparticles using weed plant. *Bioprocess and Biosystems Engineering*. 2016. Vol. 39. P. 401–411.

180. Vinay S. P. Synthesis of Fullerene (C_{60})-Silver nanoparticles using neem gum extract under microwave irradiation. *BioNanoScience.* 2021. Vol. 11. P. 1–7.

181. Moutarajji A. E., Abdelhafid A., El-Hami K. Synthesis of silver nanoparticles by microwave irradiation and their effect on the gap energy of nano-composite based on MWCNT. *Advanced intelligent systems for sustainable development (AI2SD'2019)* : lecture Notes in Electrical Engineering, vol 624 / ed. by M. Ezziyyani. Springer, Cham. 2020. P. 264–274.

182. Barani H., Mahltig B. Using microwave irradiation to catalyze the in-situ manufacturing of silver nanoparticles on cotton fabric for antibacterial and UV-protective application. *Cellulose*. 2020. Vol. 27. P. 9105–9121.

183. Shaheen M. N. F., El-hadedy D. E., Ali Z. I. Medical and microbial applications of controlled shape of silver nanoparticles prepared by ionizing radiation. *BioNanoScience.* 2019. Vol. 9. P. 414–422.

184. Ershov B. G. Effect of ionizing radiaton on the stability of colloidal silver and other metals in aqueous solutions. *Russian Chemical Bulletin.* 1997. Vol. 46. P. 245–250.

185. Bolsa Ferruz M. et al. New Research in Ionizing Radiation and Nanoparticles: The ARGENT Project. *Nanoscale Insights into Ion-Beam Cancer Therapy* / Solov'yov A. (eds). Springer, Cham. 2017. P. 379-434.

186. Valverde-Aguilar G. et al. Modelling of optical absorption of silver NP's produced by UV radiation embedded in mesostructured silica films. *Journal of Nanoparticle Research.* 2011. Vol. 13. P. 4613–4622.

187. Eid M. Gamma radiation synthesis and characterization of starch based polyelectrolyte hydrogels loaded silver nanoparticles. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials.* 2011. Vol. 21. P. 297–305.

188. Evstrop'ev S. K. et al. The effect of UV irradiation on the formation of silver molecular clusters and their stabilization in solutions and composite and oxide coatings. *Optics and Spectroscopy.* 2020. Vol. 128. P. 707–712.

189. Majdalawieh A., Kanan M. C., El-Kadri O., Kanan S. M. Recent advances in gold and silver nanoparticles: synthesis and applications. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2014. Vol. 14(7). P. 4757–4780.

190. De Souza C. D., Nogueira B. R., Rostelato M. E. C. M. Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. Vol. 798. P. 714–740.

191. Sakellari G. I., Hondow N., Gardiner P. H. E. factors influencing the surface functionalization of citrate stabilized gold nanoparticles with cysteamine, 3-mercaptopropionic acid or l-selenocystine for sensor applications. *Chemosensors*. 2020. Vol. 8(3):80.

192. Freitas de Freitas L., Varca G., dos Santos Batista J., Benévolo Lugão A. An overview of the synthesis of gold nanoparticles using radiation technologies. *Nanomaterials*. 2018. Vol. 8(11):939.

193. Ahmad T. et al. A critical review on phytosynthesis of gold nanoparticles: Issues, challenges and future perspectives. *Journal of Cleaner Production*. 2021. Vol. 309:127460. doi:10.1016/j.jclepro.2021.127460

194. Lee K. X. et al. Recent developments in the facile bio-synthesis of gold nanoparticles (AuNPs) and their biomedical applications. *International Journal of Nanomedicine*. 2020. Vol. 15. P. 275–300.

195. Ying S. et al. Green synthesis of nanoparticles: Current developments and limitations. *Environmental Technology & Innovation*. 2022. Vol. 26:102336.

195. Navas M. P., Soni R. K. Laser-generated bimetallic Ag-Au and Ag-Cu core-shell nanoparticles for refractive index sensing. *Plasmonics*. 2015. Vol. 10. P. 681–690.

196. Pyne S. et al. Synthesis and photo physical properties of Au @ Ag (core @ shell) nanoparticles disperse in poly vinyl alcohol matrix. *Journal of Nanoparticle Research*. 2011. Vol. 13. P. 1759–1767.

197. Paital D. et al. Core size matters! High Raman enhancing core tunable Au/Ag bimetallic core-shell nanoparticles. *Gold Bulletin*. 2017. Vol. 50. P. 313–317.

198. Haldar K. K., Kundu S., Patra A. Core-size-dependent catalytic properties of bimetallic Au/Ag core–shell nanoparticles. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2014. Vol. 6(21). P. 946–953.

199. Zhang Q. et al. Synthesis of Ag@ AgAu metal core/alloy shell bimetallic nanoparticles with tunable shell compositions by a galvanic replacement reaction. *Small*. 2008. Vol. 4. P. 1067–1071.

200. Samal A. K. et al. Size Tunable Au@ Ag core–shell nanoparticles: synthesis and surface-enhanced raman scattering properties. *Langmuir*. 2013. Vol. 29. P. 15,076–15,082.

201. Mallick K., Witcomb M. J., Scurrell M. S. Self assembly of the metal nanoparticles: formation of the highly oriented, core-shell type, bimetallic gold–silver film. *Journal of Nanoparticle Research*. 2007. Vol. 9. P. 323–330.

202. Tan K. S., Cheong K. Y. Advances of Ag, Cu, and Ag–Cu alloy nanoparticles synthesized via chemical reduction route. *Journal of Nanoparticle Research*. 2013. Vol. 15:1537.

203. Liu H., Huang L. Q., Zhu J. Tunable intrinsic optical bistability of Au–Ag alloy nanoparticle: effects of spatial position and Au composition. *European Physical Journal B.* 2010. Vol. 77. P. 133–137.

204. Li C. et al. Investigation on optical properties of Ag–Au alloy nanoparticles. *Plasmonics.* 2017. Vol. 12. P. 1373–1379.

205. Satapathy S. S., Si S. One-step chemical synthesis of Ag–Au alloy nanoparticles for modulating the catalytic hydrogenation reaction. *Applied Nanoscience*. 2020. Vol. 10. 4139–4148.

206. Ramteke L. et al. Comparative study on antibacterial activity of metal ions, monometallic and alloy noble metal nanoparticles against nosocomial pathogens. *BioNanoScience*. 2020. Vol. 10. P. 1018–1036.

207. Maksimović M., Omanović-Mikličanin E. Towards green nanotechnology: maximizing benefits and minimizing harm. *CMBEBIH 2017*: International Federation for Medical and Biological Engineering Proceedings (Springer) (Singapore, 15th March 2017). Singapore, 2017. P. 164–170.

208. Chung I. M. et al. Plant-mediated synthesis of silver nanoparticles: their characteristic properties and therapeutic applications. *Nanoscale Research Letters*. 2016. Vol. 11:40.

209. Ahmad S. et al. Green nanotechnology: a review on green synthesis of silver nanoparticles — an ecofriendly approach. *International Journal of Nanomedicine*. 2019. Vol. 14. P. 5087–5107.

210. Rauwel P., Küünal S., Ferdov S., Rauwel E. A review on the green synthesis of silver nanoparticles and their morphologies studied via TEM. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2015.Vol. 2015. Article ID 682749.

211. Saito G., Akiyama T. Nanomaterial synthesis using plasma generation in liquid. *Journal of Nanomaterials*. 2015. Vol. 2015. Article ID 123696.

212. Півоваров О. А., Скиба М.І.Обробка води та водних розчинів контактною нерівноважною плазмою: теорія і практика : монографія. Дніпро: ФОП Обласов В.А., 2021. 440 с.

213. Xie Y.-B., Liu C.-J. Stability of ionic liquids under the influence of glow discarge plasmas. *Plasma Processes and Polymers* 2008. Vol. 5(3). P. 239–245.

214. Wei Z., Liu C.-J. Synthesis of monodisperse gold nanoparticles in ionic liquid by applying room temperature plasma. *Materials Letters.* 2011. Vol. 65(2). P. 353–355.

215. Xie Y. et al. Morphologic evolution of Au nanocrystals grown in ionic liquid by plasma reduction. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012. Vol. 374(1). P. 40–44.

216. Wang Z., Liu C.-J., Zhang G. Size control of carbon black-supported platinum nanoparticles via novel plasma reduction. *Catalysis Communications*. 2009. Vol. 10(6). P. 959–962.

217. Liang X., Wang Z.-J., Liu C.-J. Size-controlled synthesis of colloidal gold nanoparticles at room temperature under the influence of glow discharge. *Nanoscale Research Letters*. 2010. Vol. 5(1). P. 124–129.

218. Kitano K., Aoki H., Hamaguchi S. Radio-frequency-driven atmospheric-pressure plasmas in contact with liquid water. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2006. Vol. 45(10): 8294.

219. Acayanka E. et al. Plasma-assisted synthesis of TiO_2 nanorods by gliding arc discharge processing at atmospheric pressure for photocatalytic applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2013. Vol. 33(4). P. 725–735.

220. Kaneko T., Baba K., Harada T., Hatakeyama R. Novel gas-liquid interfacial plasmas for synthesis of metal nanoparticles. *Plasma Processes and Polymers*. 2009. Vol. 6(11). P. 713–718.

221. Kaneko T., Baba K., Hatakeyama R. Static gas-liquid interfacial direct current discharge plasmas using ionic liquid cathode. *Journal of Applied Physics*. 2009. Vol. 105(10):103306.

222. Baba K., Kaneko T., Hatakeyama R. Efficient synthesis of gold nanoparticles using ion irradiation in gas-liquid interfacial plasmas. *Applied Physics Express*. 2009. Vol. 2(3):035006.

223. Kaneko T., Chen Q., Harada T., Hatakeyama R. Structural and reactive kinetics in gas-liquid interfacial plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*. 2011. Vol. 20(3):034014.

224. Chen Q., Kaneko T., Hatakeyama R. Rapid synthesis of water-soluble gold nanoparticles with control of size and assembly using gas-liquid interfacial discharge plasma. *Chemical Physics Letters*. 2012. Vol. 521. P. 113–117.

225. Chen Q., Kaneko T., Hatakeyama R. Characterization of pulse-driven gas-liquid interfacial discharge plasmas and application to synthesis of gold nanoparticle-DNA encapsulated carbon nanotubes. *Current Applied Physics*. 2011. Vol. 11(5). P. S63–S66.

226. Meiss S. A. et al. Employing plasmas as gaseous electrodes at the free surface of ionic liquids: deposition of nanocrystalline silver particles. *ChemPhysChem*. 2007. Vol. 8(1). P. 50–53.

227. Brettholle M. et al. Plasma electrochemistry in ionic liquids: deposition of copper nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2010. Vol. 12(8). P. 1750–1755.

228. Höfft O., Endres F. Plasma electrochemistry in ionic liquids: an alternative route to generate nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011. Vol. 13(30). P. 13472–13478.

229. Kulbe N. et al. Plasma electrochemistry in 1-Butyl-3-methylimidazolium dicyanamide: copper nanoparticles from CuCl and $CuCl_2$ *Plasma Processes and Polymers*. 2011. Vol. 8(1). P. 32–37.

230. Yang F. et al. Plasma synthesis of Pd nanoparticles decorated-carbon nanotubes and its application in suzuki reaction. *Chemical Engineering Journal*. 2013. Vol. 226. P. 52–58.

231. Liu T. et al. Plasma synthesis of carbon nanotube-gold nanohybrids: efficient catalysts for green oxidation of silanes in water. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014. Vol. 2(1). P. 245–250.

232. Hickling A., Ingram M. D. Glow-discharge electrolysis. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1964. Vol. 8(1). P. 65–81.

233. Kawamura H., Moritani K., Ito Y. Discharge electrolysis in molten chloride: formation of fine silver particles. *Plasmas & Ions*. 1998. Vol. 1(1). P. 29–36.

234. Mariotti D., Sankaran R. M. Microplasmas for nanomaterials synthesis. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010. Vol. 43(32): 323001.

235. Mariotti D., Patel J., Švrček V., Maguire P. Plasma–liquid interactions at atmospheric pressure for nanomaterials synthesis and surface engineering. *Plasma Processes and Polymers*. 2012. Vol. 9(11-12). P. 1074–1085,

236. Richmonds C., Sankaran R. M. Plasma-liquid electrochemistry: rapid synthesis of colloidal metal nanoparticles by microplasma reduction of aqueous cations. *Applied Physics Letters*. 2008. Vol. 93(13):131501.

237. Shirai N., Nakazawa M., Ibuka S., Ishii S. Atmospheric DC glow microplasmas using miniature gas flow and electrolyte cathode. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2009. vol. 48(3):036002.

238. Chang F.-C., Richmonds C., Sankaran R. M. Microplasma-assisted growth of colloidal Ag nanoparticles for point-of-use surface-enhanced Raman scattering applications. *Journal of Vacuum Science & Technology A*. 2010. Vol. 28(4):L5.

239. Chiang W.-H., Richmonds C., Sankaran R. M. Continuous-flow, atmospheric-pressure microplasmas: aversatile source for metal nanoparticle synthesis in the gas or liquid phase. *Plasma Sources Science and Technology*. 2010. Vol. 19(3):034011.

240. Huang X. Z. et al. Plasmonic Ag nanoparticles via environment-benign atmospheric microplasma electrochemistry. *Nanotechnology*. 2013. Vol. 24(9):095604.

241. Patel J. et al. Synthesis of surfactant-free electrostatically stabilized gold nanoparticles by plasma-induced liquid chemistry. *Nanotechnology*. 2013. Vol. 24(24):245604.

242. Du C., Xiao M. Cu_2O nanoparticles synthesis by microplasma. *Scientific Reports*. 2014. Vol. 4:7339.

243. Sun B., Sato M., Clements J. S. Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water. *Journal of Electrostatics*. 1997. Vol. 39(3). P. 189–202.

244. Bruggeman P. et al. Optical emission spectroscopy as a diagnostic for plasmas in liquids: opportunities and pitfalls. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2010. Vol. 43(12):124005.

245. Chen Q. et al. Microplasma discharge in ethanol solution: characterization and its application to the synthesis of carbon microstructures. *Thin Solid Films*. 2008. Vol. 516(13). P. 4435–4440.

246. Hayashi Y. et al. Decomposition of methyl orange using pulsed discharge plasma at atmospheric pressure: effect of different electrodes. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2014. Vol. 53(1):010212.

247. Watthanaphanit A., Panomsuwan G., Saito N. A novel one-step synthesis of gold nanoparticles in an alginate gel matrix by solution plasma sputtering. *RSC Advances* 2014. Vol. 4(4). P. 1622–1629.

248. Cho S.-P., Bratescu M. A., Saito N., Takai O. Microstructural characterization of gold nanoparticles synthesized by solution plasma processing. *Nanotechnology*. 2011. Vol. 22(45):455701.

249. Heo Y. K., Lee S. Y. Effects of the gap distance on the characteristics of gold nanoparticles in nanofluids synthesized using solution plasma processing. *Metals and Materials International*. 2011. Vol. 17(3). P. 431–434.

250. Bratescu M. A., Cho S.-P., Takai O., Saito N. Size-controlled gold nanoparticles synthesized in solution plasma. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011. Vol. 115(50). P. 24569–24576.

251. Saito N., Hieda J., Takai O. Synthesis process of gold nanoparticles in solution plasma. *Thin Solid Films*. 2009. Vol. 518(3). P. 912–917.

252. Pootawang P., Lee S. Y. Rapid synthesis of Ag nanoparticles-embedded mesoporous silica via solution plasma and its catalysis for 4-nitrophenol reduction. *Materials Letters*. 2012. Vol. 80. P. 1–4.

253. Cho S.-P., Bratescu M. A., Saito N., Takai O. Microstructural characterization of gold nanoparticles synthesized by solution plasma processing. *Nanotechnology*. 2011. Vol. 22(45):455701.

254. Pootawang P., Saito N., Takai O. Ag nanoparticle incorporation in mesoporous silica synthesized by solution plasma and their catalysis for oleic acid hydrogenation. *Materials Letters*. 2011. Vol. 65(6). P. 1037–1040.

255. Kang J., Li O. L., Saito N. A simple synthesis method for nano-metal catalyst supported on mesoporous carbon: the solution plasma process. *Nanoscale*. 2013. Vol. 5(15). P. 6874–6882.

256. Abdullaeva Z. et al. Onion-like carbon-encapsulated Co, Ni, and Fe magnetic nanoparticles with low cytotoxicity synthesized by a pulsed plasma in a liquid. *Carbon*. 2012. Vol. 50(5). P. 1776–1785.

257. Omurzak E. et al. Synthesis of wurtzite-type ZnMgS by the pulsed plasma in liquid. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2011. Vol. 50(1S1):01AB09.

258. Lo C.-H., Tsung T.-T., Lin H.-M. Preparation of silver nanofluid by the submerged arc nanoparticle synthesis system (SANSS). *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. Vol. 434-435. P. 659–662.

259. Lung J.-K. et al. Preparation of gold nanoparticles by arc discharge in water. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. Vol. 434-435. P. 655–658.

260. Tien D.-C., Tseng K.-H., Liao C.-Y., Tsung T.-T. Identification and quantification of ionic silver from colloidal silver prepared by electric spark discharge system and its antimicrobial potency study. *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. Vol. 473(1-2). P. 298–302.

261. Ashkarran A. A., Zad A. I., Ahadian M. M., Ardakani S. A. M. Synthesis and photocatalytic activity of WO_3 nanoparticles prepared by the arc discharge method in deionized water. *Nanotechnology*. 2008. Vol. 19(19):195709.

262. Ashkarran A. A. et al. Rapid and efficient synthesis of colloidal gold nanoparticles by arc discharge method. *Applied Physics A*. 2009. Vol. 96(2). P. 423–428.

263. Ashkarran A. A. A novel method for synthesis of colloidal silver nanoparticles by arc discharge in liquid. *Current Applied Physics*. 2010. Vol. 10(6). P. 1442–1447.

264. Lung J.-K. Preparation of gold nanoparticles by arc discharge in water. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007. Vol. 434-435. P. 655–658.

265. Sano N. et al. Properties of carbon onions produced by an arc discharge in water. *Journal of Applied Physics*. 2002. Vol. 92(5). P. 2783–2788.

266. Alexandrou I., Wang H., Sano N., Amaratunga G. A. J. Structure of carbon onions and nanotubes formed by arc in liquids. *The Journal of Chemical Physics*. 2004. Vol. 120(2). P. 1055–1058.

267. Sano N. et al. Pressure effects on nanotubes formation using the submerged arc in water method. *Chemical Physics Letters*. 2003. Vol. 378(1-2). P. 29–34.

268. Sano N. Formation of multi-shelled carbon nanoparticles by arc discharge in liquid benzene. *Materials Chemistry and Physics*. 2004. Vol. 88(2-3). P. 235–238.

269. Sano N., Charinpanitkul T., Kanki T., Tanthapanichakoon W. Controlled synthesis of carbon nanoparticles by arc in water method with forced convective jet. *Journal of Applied Physics*. 2004. Vol. 96(1). P. 645–649.

270. Sano N. Separated syntheses of Gd-hybridized single-wall carbon nanohorns, single-wall nanotubes and multi-wall nanostructures by arc discharge in water with support of gas injection. *Carbon*. 2005. Vol. 43(2). P. 450–453.

271. Sato T., Usuki K., Okuwaki A., Goto Y. Synthesis of metal nitrides and carbide powders by a spark discharge method in liquid media. *Journal of Materials Science*. 1992. Vol. 27(14). P. 3879–3882.

272. Sato T., Yasuda S., Yoshioka T., Okuwaki A. Synthesis of γ-iron by a spark discharge method in liquid ammonia. *Journal of Materials Science Letters*. 1995. Vol. 14(20). P. 1430–1432.

273. Sergiienko R. et al. Formation and characterization of graphite-encapsulated cobalt nanoparticles synthesized by electric discharge in an ultrasonic cavitation field of liquid ethanol. *Acta Materialia*. 2007. Vol. 55(11). P. 3671–3680.

274. Kozáková Z. et al. Removal of organic dye Direct Red 79 from water solutions by DC diaphragm discharge: analysis of decomposition products. *Desalination*. 2010. Vol. 258(1–3). P. 93–99.

275. Baerdemaeker F. D., Šimek M., Schmidt J., Leys C. Characteristics of ac capillary discharge produced in electrically conductive water solution. *Plasma Sources Science and Technology*. 2007. Vol. 16(2). P. 341–354.

276. Xie Y. et al. Morphologic evolution of Au nanocrystals grown in ionic liquid by plasma reduction. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012. Vol. 374(1). P. 40–44.

277. Jonsson G. E., Fredriksson H., Sellappan R., Chakarov D. Nanostructures for enhanced light absorption in solar energy devices. *International Journal of Photoenergy*. 2011. Vol. 2011:939807.

278. Campbell S. A., Cunnane V. J., Schiffrin D. J. Cathodic contact glow discharge electrolysis under reduced pressure. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1992. Vol. 325(1-2). P. 257–268.

279. Sengupta S. K., Singh R., Srivastava A. K. A study on the origin of nonfaradaic behavior of anodic contact glow discharge electrolysis: the relationship between power dissipated in glow discharges and nonfaradaic yields. *Journal of the Electrochemical Society*. 1998. Vol. 145(7). P. 2209–2213.

280. Azumi K., Mizuno T., Akimoto T., Ohmori T. Light emission from Pt during high-voltage cathodic polarization. *Journal of the Electrochemical Society*. 1999. Vol. 146(9). P. 3374–3377.

281. Lal A., Bleuler H., Wüthrich R. Fabrication of metallic nanoparticles by electrochemical discharges. *Electrochemistry Communications*. 2008. Vol. 10(3). P. 488–491.

282. Azumi K., Kanada A., Kawaguchi M., Seo M. Formation of microparticles from titanium and silicon electrodes using high-voltage discharge in electrolyte solution. *Hyomen Jijutsu*. 2005. Vol. 56(12). P. 938–941.

283. Saito G., Nakasugi Y., Akiyama T. High-speed camera observation of solution plasma during nanoparticles formation. *Applied Physics Letters*. 2014. Vol. 104(8):83104.

284. Hu X. L., Takai O., Saito N. Synthesis of gold nanoparticles by solution plasma sputtering in various solvents. *Journal of Physics: Conference Series*. 2013. Vol. 417(1):012030.

285. Tsukada C. et al. Adsorption reaction of L-cysteine on Au nanoparticle prepared by solution plasma. *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*. 2013. Vol. 11. P. 18–24.

286. Mizutani T. et al. In situ ultraviolet-visible absorbance measurement during and after solution plasma sputtering for preparation of colloidal gold nanoparticles. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2014. Vol. 53(11S):11RA03.

287. Hattori Y. et al. Synthesis of tungsten oxide, silver, and gold nanoparticles by radio frequency plasma in water. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 578. P. 148–152.

288. Chen Q. Rapid synthesis of water-soluble gold nanoparticles with control of size and assembly using gas-liquid interfacial discharge plasma. *Chemical Physics Letters*. 2012. Vol. 521. P. 113–117.

289. Furuya K., Hirowatari Y., Ishioka T., Harata A. Protective agent-free preparation of gold nanoplates and nanorods in aqueous $HAuCl_4$ solutions using gas-liquid interface discharge. *Chemistry Letters*. 2007. Vol. 36(9). P. 1088–1089.

290. Wang R. et al. Microplasma-assisted synthesis of colloidal gold nanoparticles and their use in the detection of cardiac troponin I (cTn-I). *Plasma Processes and Polymers*. 2015. Vol. 12(4). P. 380–391.

291. Heo Y. K., Bratescu M. A., Ueno T., Saito N. Synthesis of mono-dispersed nanofluids using solution plasma. *Journal of Applied Physics.* 2014. Vol. 116(2):024302.

292. Hu X., Cho S.-P., Takai O., Saito N. Rapid synthesis and structural characterization of well-defined gold clusters by solution plasma sputtering. *Crystal Growth & Design*. 2012. Vol. 12(1). P. 119–123.

293. Hieda J., Saito N., Takai O. Size-regulated gold nanoparticles fabricated by a discharge in reverse micelle solutions. *Surface and Coatings Technology*. 2008. Vol. 202(22-23). P. 5343–5346.

294. Baba K., Kaneko T., Hatakeyama R. Efficient synthesis of gold nanoparticles using ion irradiation in gas-liquid interfacial plasmas. *Applied Physics Express*. 2009. Vol. 2(3):035006.

295. Cho C., Choi Y. W., Kang C., Lee G. W. Effects of the medium on synthesis of nanopowders by wire explosion process. *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 91(14): 141501.

296. Toriyabe Y. et al. Controlled formation of metallic nanoballs during plasma electrolysis. *Applied Physics Letters*. 2007. Vol. 91(4):041501.

297. Saito G., Nakasugi Y., Akiyama T. Excitation temperature of a solution plasma during nanoparticle synthesis. *Journal of Applied Physics*. 2014. Vol. 116(8):083301.

298. Hattori Y. Continuous synthesis of magnesium-hydroxide, zinc-oxide, and silver nanoparticles by microwave plasma in water. *Materials Chemistry and Physics*. 2011. Vol. 131(1-2). P. 425–430.

299. Sato S. et al. Synthesis of nanoparticles of silver and platinum by microwave-induced plasma in liquid. *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 206(5). P. 955–958.

300. Thai P. V. et al. Interaction and transfer of charged particles from an alternating current glow discharge in liquids: Application to silver nanoparticle synthesis. *Journal of Applied Physics*. 2019. Vol. 125:063303

301. Yan T. Microplasma-chemical synthesis and tunable real-time plasmonic responses of alloyed Au_xAg_{1-x} nanoparticles. *Chemical Communications*. 2014. Vol. 50(24). P. 3144–3147.

302. Shirai N., Uchida S., Tochikubo F. Synthesis of metal nanoparticles by dual plasma electrolysis using atmospheric dc glow discharge in contact with liquid. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2014. Vol. 53(4):046202.

303. Hu X., Shen X., Takai O., Saito N. Facile fabrication of PtAu alloy clusters using solution plasma sputtering and their electrocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. Vol. 552. P. 351–355.

304. Lal A., Bleuler H., Wüthrich R. Fabrication of metallic nanoparticles by electrochemical discharges. *Electrochemistry Communications*. 2008. Vol. 10(3). P. 488–491.

305. Pootawang P., Saito N., Takai O., Lee S.-Y. Synthesis and characteristics of Ag/Pt bimetallic nanocomposites by arc-discharge solution plasma processing. *Nanotechnology*. 2012. Vol. 23(39):395602.

306. Takai O. Fundamentals and applications of solution plasma. *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 2014. Vol. 27(3). P. 379–384.

307. Hieda J., Saito N., Takai O. Exotic shapes of gold nanoparticles synthesized using plasma in aqueous solution. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films.* 2008. Vol. 26(4). P. 854–856.

308. Lin L., Wang Q. Microplasma: A new generation of technology for functional nanomaterial synthesis. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2015. Vol. 35. P. 925–962.

309. Huang X. Z. et al. Plasmonic Ag nanoparticles via environment-benign atmospheric microplasma electrochemistry. *Nanotechnology.* 2013. Vol. 24(9). P. 1–8.

310. Sung-pyo C., Bratescu M. A., Saito N., Takai O. Microstructural characterization of gold nanoparticles synthesized by solution plasma processing. *Nanotechnology.* 2011. Vol. 22(45):455701.

311. Patel J. et al. Synthesis of surfactant-free electrostatically stabilized gold nanoparticles by plasma-induced liquid chemistry. *Nanotechnology.* 2013. Vol. 24(24):245604.

312. Kruszelnicki J. A., Lietz A. M., Kushner M. J. Atmospheric pressure plasma activation of water droplets. *Journal of Physics D: Applied Physics.* 2019. Vol. 52:355207.

313. Pivovarov O., Derkach T., Skiba M. Low-pressure discharge plasma treatment of aqueous solutions with Mn, Cr and Fe. *Chemistry and Chemical Technology*. 2019. Vol. 13(3). P. 317–325.

314. Сорочкіна, К. О. Технології наноструктурованих метал оксигідроксидних і металічних матеріалів: монографія / К. О. Сорочкіна, М. І. Скиба, О.О. Пасенко. – Дніпро: Акцент ПП, 2018. – 185 с. (ISBN 978-966-921-194-1)315.

315. Holmes T. D., Rothman R. H., Zimmerman W. B. Graph theory applied to plasma chemical reaction engineering. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2021. Vol. 41. P. 531–557.

316. Спосіб отримання стабілізованих наночастинок срібла : пат. 117535 Україна : МПК (2018.01) B01J 13/00, B22B 3/00, B82Y 40/00. № a 2017 01813; заявл. 27.02.17; опубл. 10.08.18, Бюл. № 15.

317. Спосіб отримання стабілізованих наночасток срібла : пат. 118334 Україна : МПК (2017.01) B01J 13/00 B82B 3/00. № u 2016 10650 ; заявл. 24.10.16 ; опубл. 10.08.17, Бюл. № 15.

318. Спосіб отримання колоїдного розчину наночасток срібла : пат. 95003 України ; МПК (2014.01) B01 G 13/00 ; № u 2014 06343 ; заявл. 10.06.14 ; опубл. 10.12.14, Бюл. № 23.

319. Спосіб одержання біметалевіх наночастинок дорогоцінніх металів : пат. 116959 Україна : МПК (2018.01) B82Y 40/00, B82B 3/00. № a 2017 04111 ; заявл. 25.04.17 ; опубл. 25.05.18, Бюл. № 10.

320. Малинич С. З. Локалізовані електромагнітні збудження у металевих та металдіелектричних наночастинках : дис. … д-ра. фіз.-мат. наук : 01.04.07. Київ, 2016. 303 с.

321. Mie Theory Calculator : веб-сайт. URL: ./https://nanocomposix.com/pages/mie-theory-calculator/ (дата звернення: 08.06.22

322. Lundahl P. et al. Synthesis and characterisation of monodispersed silver nanoparticles with controlled size ranges. *Micro & Nano Letters*. 2008. Vol. 3. P. 62–65.

323. Mock J. J. et al. Shape efects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *Journal of Chemical Physic*. 2002. Vol. 116(15). P. 6755–6759.

324. Paramelle D. et al. A rapid method to estimate the concentration of citrate capped silver nanoparticles from UV-visible light spectra. *The Analyst*. 2014. Vol. 139(19):4855.

325. Haiss W., Thanh N. T. K., Aveyard J., Fernig D. G. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from UV−Vis spectra. *Analytical Chemistry*. 2007. Vol. 79(11). P. 4215–4221.

326. Baetzold R. C. Silver–Water Clusters: A Computation of $Ag_n(H_2O)_m$ for n = 1–6; m = 1–8. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2017. Vol. 121(21). P. 11811–11823.

327. Giannozzi P. et al. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009. Vol. 21. P. 395502–11.

328. Guang-Nian X. et al. Preparation and characterization of stable monodisperse silver nanoparticles via photoreduction. *Colloids and Surfaces A*. 2004. V. 320(1-3). P. 222–226.

329. Harra J. et al. Size-controlled aerosol synthesis of silver nanoparticles for plasmonic materials. Journal of Nanoparticle Research. 2012. Vol. 14(6):870.

330. Pietrobon B., Kitaev V. Photochemical synthesis of monodisperse size-controlled silver decahedral nanoparticles and their remarkable optical properties. *Chemistry of Materials*. 2008. Vol. 20(16). P. 5186–5190.

331. Kalishwaralal K. et al. Silver nanoparticles impede the biofilm formation by Pseudomonas aeruginosa and Staphylococcus epidermidis. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2010. Vol. 79(2). P. 340–344.

332. Rani P. et al. Highly stable AgNPs prepared via a novel green approach for catalytic and photocatalytic removal of biological and non-biological pollutants. *Environment International*. 2020. Vol. 143:105924.

333. Ismail M.et al. Catalytic reduction of picric acid, nitrophenols and organic azo dyes via green synthesized plant supported Ag nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*. 2018. Vol. 268. P. 87–101.

334. Ko J.W., Ko W.B. Catalytic activity for reduction of 4-nitrophenol with [C60] fullerene nanowhisker-silver nanoparticle composites. *Materials Transactions*. 2016. Vol. 57. P. 2122–2126.

335. Kalantari K. et al. Heterogeneous catalysis in 4-nitrophenol degradation and antioxidant activities of silver nanoparticles embedded in Tapioca starch. *Arabian Journal of Chemistry*. 2019. Vol. 8. P. 5243–5252.

336. Le V. T. et al. Highly effective degradation of nitrophenols by biometal nanoparticles synthesized using caulis spatholobi extract. *Journal of Nanomaterials*. 2021. Vol. 2021:6696995.

337. Gangula A. et al. Catalytic reduction of 4-nitrophenol using biogenic gold and silver nanoparticles derived from Breynia rhamnoides. *Langmuir*. 2011. Vol. 27(24). P. 15268–15274.

338. Tseng H., Chen Y. Facile synthesis of Ag/TiO_2 by photoreduction method and its degradation activity of methylene blue under UV and visible light irradiation. *Modern Research in Catalysis*. 2020. Vol. 9. P. 1–19.

339. Sanzone G. et al. Ag/TiO_2 Nanocomposite for visible light-driven photocatalysis. superlattices and microstructures. *Superlattices and Microstructures.* 2018. Vol. 123. P. 394–402.

340. Zhu Y. et al. A facile synthesis of Ag_xAu_{1-x}/TiO_2 photocatalysts with tunable surface plasmon resonance (SPR) frequency used for RhB photodegradation. *Materials Letters*. 2015. Vol. 154. P. 163–166.

341. Bedlovičová Z., Strapáč I., Baláž M., Salayová A. A brief overview on antioxidant activity determination of silver nanoparticles. *Molecules*. 2020. Vol. 25(14):3191.

342. Ilyasov I. R., Beloborodov V. L., Selivanova I. A., Terekhov R. P. ABTS/PP Decolorization assay of antioxidant capacity reaction pathways. *International Journal of Molecular Sciences.* 2020. Vol. 21:1131.

343. Priya R.S., Geetha D., Ramesh P. S. Ecotoxicology and environmental safety antioxidant activity of chemically synthesized AgNPs and biosynthesized pongamia pinnata leaf extract mediated AgNPs — A comparative study. *Ecotoxicology and Environmental Safety.* 2016. Vol. 134. P. 308–318.

333. Mendonça, J.d.S., Guimarães, R.d.C.A., Zorgetto-Pinheiro, V.A.,Fernandes, C.D.P., Marcelino, G., Bogo, D., Freitas, K.d.C., Hiane, P.A., de Pádua Melo, E.S., Vilela, M.L.B., et al. Natural Antioxidant Evaluation: A Review of Detection Methods. *Molecules* 2022, Vol. 27. P. 3563.

344. Mousavi-Khattat M., Keyhanfar M., Razmjou A. A. comparative study of stability, antioxidant, DNA cleavage and antibacterial activities of green and chemically synthesized silver nanoparticles. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology.* 2018. Vol. 46. P. 1022–1031.

345. Apak, Reşat, Gorinstein, Shela, Böhm, Volker, Schaich, Karen M., Özyürek, Mustafa and Güçlü, Kubilay. "Methods of measurement and evaluation of natural antioxidant capacity/activity (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 85, no. 5, 2013, P. 957-998.

346. Романенко Л. І. Гігієнічна оцінка антимікробної дії композитів з наночастками срібла : автореф. дис. ... канд. біол. наук : 14.02.01. Київ, 2016. 21 с.

347. Nishimoto M., Tsukamoto H., Nguyen M. T., Yonezawa T. Effects of additives on the preparation of Ag nanoparticles using the microwave-induced plasma in liquid process. *ChemistrySelect.* 2017. Vol. 2(26). P. 7873–7879.

348. Deepak G. D., Joshi N. K., Prakash R. Model analysis and electrical characterization of atmospheric pressure cold plasma jet in pin electrode configuration. *AIP Advances*. 2018. Vol. 8:055321.

349. Šimonˇcicová J. et al. Technical applications of plasma treatments: Current state and perspectives. *Applied Microbiology and Biotechnology*. 2019. Vol. 103. P. 5117–5129.

350. Bruggeman P. J. *et al*. Plasma–liquid interactions: a review and roadmap. *Plasma Sources Science and Technology*. 2016. Vol. 25:053002.

351. Pan L. U. *et al*. Simple reactor for the synthesis of silver nanoparticles with the assistance of ethanol by gas–liquid discharge plasma. *Plasma Science and Technology*. 2019. Vol. 21 044005.

352. Wahyudiono A. Synthesis and modification of metal nanoparticles by plasma over an aqueous solution under pressurized. *26th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2019)* : Abstrakt of IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Kuala Lumpur, Malaysia, 31st October 2019). Kuala Lumpur, Malaysia, 2020. Vol. 778:012018.

353. Kaushik N. K. et al. Plasma and nanomaterials: fabrication and biomedical applications. *Nanomaterials*. 2019. Vol. 9(1):98.

354. Ceccato P. Filamentary plasma discharge inside water : initiation and propagation of a plasma in a dense medium : PhD dissertation on Engineering Sciences [physics] / Ecole Polytechnique X. Paris, France, 2009. 204 p.

355. Bazaka K. et al. Oxygen plasmas: a sharp chisel and handy trowel for nanofabrication. *Nanoscale*. 2018. Vol. 10. P. 17494–17511.

356. Rezaei F. et al. Applications of plasma-liquid systems: A Review. *Materials*. 2019. Vol. 12(17):2751.

357. Trey O., Shurik Y., Elijah T. Plasma parameters and the reduction potential at a plasma–liquid interface. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2022. Vol. 24:23. P. 14257-14268.

358. Yang Y., Cho Y., Fridman A. Plasma Discharge in Liquid: Water Treatment and Applications (1st ed.). Boca Raton, USA : CRC Press, 2012. 210 p.

359. Y. Yue, V. S. Santosh, K. Kondeti, N. Sadeghi, P. J. Bruggeman.. Plasma dynamics, instabilities and OH generation in a pulsed atmospheric pressure plasma with liquid cathode: a diagnostic study. *Plasma Sources Science and Technology*. 2022. Vol. 31:2. AD025008.

360. Peter J. Bruggeman, R. R. Frontiera, Uwe R. Kortshagen, Mark J. Kushner, et. all. Plasma-driven solution electrolysis. *Journal of Applied Physics* 2021. Vol. 129, AD200902.

361. Gong X. et al. Tuning the formation process of silver nanoparticles in a plasma electrochemical system by additives. *Journal of The Electrochemical Society*. 2018. Vol. 165(11):E540E545.

362. Zhai L. et al. Increase the rate of plasma-assisted synthesis of silver nanoparticles through additives. *3rd International Symposium on Architecture Research Frontiers and Ecological Environment* : Abstracts of E3S Web of Conferences (Zhangjiajie, China, December 2021). Zhangjiajie, 2021. Vol. 237:01028.

363. Chen Q. *et al.* A review of plasma–liquid interactions for nanomaterial synthesis. *Journal of Physics D: Applied Physics.* 2015. Vol. 48:424005.

364. Jablonowski H. et al. Impact of plasma jet vacuum ultraviolet radiation on reactive oxygen species generation in bio-relevant liquids. *Physics of Plasmas*. 2015. Vol. 22:122008.

365. Khlyustova A., Sirotkin N., Titov V., Agafonov A. Comparison of two types of plasma in contact with water during the formation of molybdenum oxide. *Current Applied Physics*. 2020. Vol. 20(12). P. 1396–1403.

366. Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A. B. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH=O) in aqueous solution. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1988. Vol. 17. P. 513–886.

367. Takesue M. et al. Size of Elementary Clusters and Process Period in Silver Nanoparticle Formation. *Journal of the American Chemical Society*. 2011. Vol. 133(36). P, 14164–14167.

368. Zhang W., Yan S.-Y., Zhao Z.-X., Zhang H.-X. Stabilities and fragmentation behaviors of Agn clusters (n = 2–34). *Journal of theoretical and computational chemistry*. 2012. Vol. 11(05). P. 953–964.

369. Baletto F., Ferrando R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects. *Reviews of Modern Physics*. 2005. Vol. 77(1). P. 371–423.

370. Ершов Б. Г., Абхалимов Е. В., Сухов Н. Л. Образование долгоживущих кластеров и нуклеация серебра при γ-облучении водных растворов $AgClO_4$, содержащих полифосфат. *Химия высоких энергий*. 2005. Т. 39, № 2. С. 83–87.

371. Thai V.-P. et al. The essential role of redox potential/equilibrium constant in the ability of non-equilibrium plasma for nano-synthesis in liquids. *Journal of Applied Physics.* 2020. Vol. 128(4):043305.

372. Lee H. et al. Preparation of nonaggregated silver nanoparticles by the liquid phase plasma reduction method. *Journal of Materials Research*. 2013. Vol. 28(8). P. 1105–1110.

373. Chi C. et al. Photoelectron imaging of $Ag^-(H_2O)_x$ and $AgOH_y$ (x=1,2, y=0–4). *Journal of Physical Chemistry. A.* 2011. Vol. 115(21). P. 5380–5386.

374. Matulis V. E., Ivashkevich O. A., Gurin V. S. DFT study of electronic structure and geometry of neutral and anionic silver clusters. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.* 2003. Vol. 664-665. P. 291–308.

375 Cramer C. J., Truhlar D. G. Density functional theory for transition metals and transition metal chemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009. Vol. 11(46). P. 10757–10816.

376. Zhao S. et al. Is the uniform electron gas limit important for small Ag clusters? Assessment of different density functionals for Agn (n≤4). *Journal of Chemical Physics*. 2006. Vol. 124(18):184102.

377. Zhao J., Luo Y., Wang G. Tight-binding study of structural and electronic properties of silver clusters. *European Physical Journal D*. 2001. Vol. 14(3). P. 309–316.

378. Popa M. V. The electronic proprieties of the silver clusters. *International Journal of Computational and Theoretical Chemistry*. 2014. Vol. 2(6). P. 46–68.

379. Velde G. et al. Chemistry with ADF. *Journal Computational Chemistry*. 2001. Vol. 22(9). P. 931–967.

380. Anak B., Bencharif M., Rabilloud F. Time-dependent density functional study of UV-visible absorption spectra of small noble metal clusters (Cu_n, Ag_n, Au_n, n=2–9, 20). *RSC Advances*. 2014. Vol. 4(25):13001.

381. Szymańska-Chargot, M. et al. Formation of nanoparticles and nanorods via UV irradiation of $AgNO_3$ solutions. *Journal of Alloys and Compounds.* 2009. Vol. 486(1-2). P. 66–69.

382. Kytsya, A., Bazylyak, L., Pasternak, O., Turovskii, M. Molecular modeling of Ag_4 cluster formation. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2021. 720(1). 17-25383.

383. Cuong N. T., Nguyen H. M. T., Nguyen M. T. Theoretical modeling of optical properties of Ag_8 and Ag_{14} silver clusters embedded in an LTA sodalite zeolite cavity. *Physical Chemistry Chemical Physics.* 2013. Vol. 15(37):15404.

384. Skiba M., Pivovarov A., Vorobyova V. Preparation of silver nanoparticles under the action of a plasma discharge and their antimicrobial properties: formation of clusters and silver particles. *Proceedings of Odessa Polytechnic University*. 2018. Issue 3(56). P. 80–88.

385. Janata E. Structure of the trimer silver cluster Ag_3^{2+}. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003. Vol. 107(30). P. 7334–7336.

386. Yang M., Jackson K. A., Jellinek J. First-principles study of intermediate size silver clusters: Shape evolution and its impact on cluster properties. *The Journal of Chemical Physics*. 2006. Vol. 125(14):144308.

387. Geometrical and electronic structures of gold, silver, and gold−silver binary clusters: origins of ductility of gold and gold−silver alloy formation. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003. Vol. 107(37). P. 9994–10005.

388. Levard C., Matt H. E., Lowry G. V., Brown G. E. Environmental transformations of silver nanoparticles: impact on stability and toxicity. *Environmental Science and Technology*. 2012. Vol. 46. P. 6900–6914.

389. Jia Z. Growth of silver nanoclusters on monolayer nanoparticulate titanium-oxo-alkoxy coatings. *The Journal of Physical Chemistry*. 2012. Vol. 116. P. 17239–17247.

390. Sirenko A. N., Belashchenko D. K. Thermodynamic properties of silver nanoclusters. *Inorganic Materials*. 2012. Vol. 48. P. 332–336.

391. Sawyer C. N., McCarty P. L., Parkin G. F. Chemistry for environmental engineering and science: tutorial 5th Edition. New York: McGrow Hill, 2003. 742 p.

392. Ivanova O. S., Zamborini F. P. Size-dependent electrochemical oxidation of silver nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*. 2010. Vol. 132. P. 70–72.

393. Zhang W., Yao Y., Sullivan N., Chen Y. Modeling the primary size effects of citrate-coated silver nanoparticles on their ion release kinetics. *Environmental Science & Technology*. 2011. Vol. 45. P. 4422–4428.

394. Lin S., Cheng Y., Liu J., Wiesner M. R. Polymeric coatings on silver nanoparticles hinder autoaggregation but enhance attachment to uncoated surfaces. *Langmuir*. 2012. Vol. 28. P. 4178–4186.

395. Liu J., Hurt R. H. Ion release kinetics and particle persistence in aqueous nano-silver colloids. *Environmental Science & Technology*. 2010. Vol. 44. P. 2169–2175.

396. Peretyazhko T. S., Zhang Q., Colvin V.L. Size-controlled dissolution of silver nanoparticles at neutral and acidic pH conditions: kinetics and size changes. *Environmental Science & Technology*. 2014. Vol. 48. P. 11954–11961.

397. Skiba M., Pivovarov A.O., Makarova A., Vorobyova V. Plasmochemical preparation of silver nanoparticles: thermodynamics and kinetics analysis of the process. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 2. No 6(92). P. 4–9.

398. Kiss F., Miotto R., Ferraz A. Size effects on silver nanoparticles' properties. *Nanotechnology*. 2011. Vol. 22:275708.

399. Skiba M. I., Vorobyova V. I., Pivovarov O. A., Makarshenko N. P. Green synthesis of silver nanoparticles in the presence of polysaccharide: Optimization and characterization. *Journal of Nanomaterials.* 2020. Vol. 2020: 3051308. P. 1-10.

400. Thanh N. T. K., Maclean N., Mahiddine S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chemical Reviews.* 2014. Vol. 114(15). P. 7610–7630.

401. Zhang H. et al. A comparative study of silver nanoparticles synthesized by arc discharge and femtosecond laser ablation in aqueous solution. *Applied Physics A*. 2016. Vol. 122(10): 896.

402. Shao K., Yao J. Preparation of silver nanoparticles via a non-template method. *Materials Letters.* 2006. Vol. 60(29-30). P. 3826–3829.

403. Thai P. V. et al. Interaction and transfer of charged particles from an alternating current glow discharge in liquids: Application to silver nanoparticle synthesis. Journal of Applied Physics. 2019. Vol. 125(6):063303.

405. Torras M., Roig A. From silver plates to spherical nanoparticles: Snapshots of microwave-assisted polyol synthesis. *ACS Omega*. 2020. Vol. 5(11). P. 5731–5738.

406. Li X. et al. Aggregation kinetics and dissolution of coated silver nanoparticles. *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids.* 2012. Vol. 28(2). P. 1095–104.

406. Fan M. et al. Transformation of silver nanoparticles in coagulation processes and subsequent thermal sludge treatments. *Journal of Cleaner Production.* 2019. Vol. 238:117984.

407. Skiba M. et al. Plasma-chemical formation of silver nanoparticles: The silver ions concentration effect on the particle size and their antimicrobial properties. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2019. Vol. 54, № 2. P. 311–318.

408. Fernando I., Zhou Y. Impact of pH on the stability, dissolution and aggregation kinetics of silver nanoparticles. *Chemosphere*. 2018. Vol. 216. P. 297–305.

409. Skiba M. et al. Plasma-chemical formation of silver nanodisperssion in water solutions. *Eastern European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 6(90). P. 59–65.

410. Воробйова М. І., Півоваров О. А. Формування колоїдних наночасток срібла з водних розчинів $AgNO_3$ під дією контактної нерівноважної плазми. *Вісник ЧДТУ*. 2014. № 4. С. 39–44.

411. Skiba M., Pivovarov A., Makarova A., Vorobyova V. Plasma-chemical synthesis of silver nanoparticles in the presence of citrate // Chemistry Journal of Moldova. 2018. Vol. 13(1). P. 7–14.

412. Пасенко О.О., Скиба М.І., Макарова А.К., Воробйова В.І., Півоваров О.А. Плазмохімічне одержання наночасток срібла. ВХХТ. 2016. № 5-6. С. 93-97.

413. Skiba; A. Pivovarov; K. Sorochina; V. Vorobyova One-pot Synthesis of Silver Nanoparticles and Composite Materials for Drinking Water Disinfection. 2018 IEEE 8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP). P. 1-4.

414. Mbanga O., Cukrowska E., Gulumian M. Dissolution of citrate-stabilized, polyethylene glycol–coated carboxyl and amine-functionalized gold nanoparticles in simulated biological fluids and environmental media. *Journal of Nanoparticle Research*. 2021. Vol. 23:29.

415. Amirjani A., Namazi Koochak N., Fatmehsari D. H. Synthesis of silver nanotriangles with tunable edge length: a promising candidate for light harvesting purposes within visible and near–infrared ranges. *Materials Research Express*. 2019. Vol. 6:036204.

416. Chen K. et al. In situ reduction of silver nanoparticles by sodium alginate to obtain silver-loaded composite wound dressing with enhanced mechanical and antimicrobial property. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. Vol. 148. P. 501–509.

417. .Sudeep P. K., Kamat P. V. Photosensitized growth of silver nanoparticles under visible light irradiation: A mechanistic investigation. *Chemistry of Materials*. 2005. Vol. 17. P. 5404–5410.

418. Polte J. et al. Formation mechanism of colloidal silver nanoparticles: Analogies and differences to the growth of gold nanoparticles. *ACS Nano*. 2012. Vol. 6:5791

419. Polte J. Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective. *CrystEngComm*. 2015. Vol. 17(36). P. 6809–6830.

420. Bastús, Neus G.; Merkoçi, Florind; Piella, Jordi; Puntes, Victor Synthesis of Highly Monodisperse Citrate-Stabilized Silver Nanoparticles of up to 200 nm: Kinetic Control and Catalytic Properties. *Chemistry of Materials*. 2014. 26(9). 2836–2846.

421. Pillai Z. S., Kamat P. V. What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method? *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004. Vol. 108(3). P. 945–951.

422. Ghosh S. et al. Quantitative study of electrochemical reduction of Ag^+ to Ag nanoparticles in aqueous solutions by a plasma cathode. *Journal of the Electrochemical Society*. 2017. Vol. 164:D818.

423. Skiba M., Vorobyova V. Synthesis of silver nanoparticles in a plasma electrochemical system for degradation of environmental pollutants. Materials Today: Proceedings. 2022. Vol. 1. P. 1-8.

424. Bruggeman P., Leys C. Non-thermal plasmas in and in contact with liquids *Journal of Physics D: Applied Physics.* 2009. Vol. 42:053001.

425. Gopalakrishnan R. et al. Solvated electrons at the atmospheric pressure plasma–water anodic interface. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2016. Vol. 49(29):295205.

426. Ingrid A. Gonçalves Reduction of Aqueous Ag^+ Steered by electrochemical plasma: connecting the bulk pH variation with the reaction pathways for hydrated electrons. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2019. Vol. 30(6). P. 1252–1265.

427. Al Gharib S. et al. Key role of the oxidized citrate free radical in the nucleation mechanism of the metal nanoparticles turkevich synthesis. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2019. Vol. 123(36). P. 22624–22633

428. Acharya T. R., Lee G. J., Choi E. H. Influences of plasma plume length on structural, optical and dye degradation properties of citrate-stabilized silver nanoparticles synthesized by plasma-assisted reduction. *Nanomaterials.* 2022. Vol. 12:2367.

429. Bruggeman P. J. et al. Plasma-driven solution electrolysis. *Journal of Applied Physics*. 2021. Vol. 129(20):200902.

430. Skiba M. I. et al. Obtaining solutions of silver nanoparticles under plasma discharge. *Odes'kyi Politechnichnyi Universytet. Pratsi*. 2017. № 2(52). P. 93–100.

431. Shao Y. et al. Green synthesis of sodium alginate-silver nanoparticles and their antibacterial activity. *International Journal of Biological Macromolecules.* 2018. Vol. 111. P. 1281–1292.

432. Bhagyara S., Krupa I. Alginate-mediated synthesis of hetero-shaped silver nanoparticles and their hydrogen peroxide sensing ability. *Molecules*. 2020. Vol. 25(3):435.

433. Zahran M. K., Ahmed H. B., El-Rafie M. H. Alginate mediate for synthesis controllable sized AgNPs. *Carbohydrate Polymers.* 2014. Vol. 111. P. 10–17.

434. Pivovarov O. A. et al. Preparation of silver nanoparticles by contact nonequilibrium low-temperature plasma in the presence of sodium alginate. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2017. № 6. P. 82–88.

435. Пасенко О.О. та ін. Плазмохімічне одержання наночасток срібла. *Питання хімії та хімічної технології*. 2016. № 5–6. С. 93–97.

436. Kapranov S. V., Ryabushko V. I. Some physicochemical aspects of photochemical synthesis of alginate-stabilized silver nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research.* 2018. Vol. 20:275.

437 Liu Y., Chen S., Zhong L., Wu G. Preparation of high-stable silver nanoparticle dispersion by using sodium alginate as a stabilizer under gamma radiation. *Radiation Physics and Chemistry.* 2009. Vol. 78(4). P. 251–255.

438 Ghoreishian S. M. et al. γ-Radiolysis as a Highly Efficient Green Approach to the Synthesis of Metal Nanoclusters: A Review of Mechanisms and Applications. *Chemical Engineering Journal.* 2018. Vol. 360. P. 1390–1406.

439. Xiang S. et al. A green synthesis of alginate-coated silver nano-particle shows high antifungal activity by enhancing its cell membrane penetrating ability. *ACS* Applied Bio Materials. 2019. Vol. 2(9). P. 4087–4096.

440. Faried M. et al. A Green approach for the synthesis of silver nanoparticles using ultrasonic radiation's times in sodium alginate media: characterization and antibacterial evaluation. *Journal of Nanomaterials*. 2016. Vol. 2016:4941231.

441 Abdellatif A. A. H., Alturki H., Tawfeek H. M. Different cellulosic polymers for synthesizing silver nanoparticles with antioxidant and antibacterial activities. *Scientific Reports.* 2021. Vol. 11:84(2021).

442. Li G. et al. Ecofriendly synthesis of silver–carboxy methyl cellulose nanocomposites and their antibacterial activity. *Journal of Cluster Science.* 2018. Vol. 29. P. 1193–1199.

428. Basuny M. et al. A fast green synthesis of Ag nanoparticles in carboxymethyl cellulose (CMC) through UV irradiation technique for antibacterial applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* 2015. Vol. 75. P. 530–540.

443. Martínez-Rodríguez M. A. et al. Influence of polysaccharides' molecular structure on the antibacterial activity and cytotoxicity of green synthesized composites based on silver nanoparticles and carboxymethyl-cellulose. *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10(6):1164.

444. Garza-Navarro M. A. et al. Totally ecofriendly synthesis of silver nanoparticles from aqueous dissolutions of polysaccharides. *International Journal of Polymer Science*. 2013. Vol. 2013:436021.

445 Abdellatif, A.A.H., Alturki, H. & Tawfeek, H.M. Different cellulosic polymers for synthesizing silver nanoparticles with antioxidant and antibacterial activities. *Sci Rep* 11, 84 (2021).

446. Skiba M. I., Vorobyova V. Synthesis silver nanoparticles and its application for wastewater treatment: catalytic and photocatalytic degradation methylene blue. *Water and water purification technologies. Scientific and technical news.* 2020. Vol. 2. P. 46–58.

447. Skiba M. I., Pivovarov A. A., Vorobyova V. I. Contact non-equilibrium plasma for silver nanoparticles synthesis in aqueous polyvinylalcohol solution. *Хімія та сучасні технології* : тези доп. VIII Міжнар. наук.-техн. конфер. студ., аспір. та молод. вчених, Дніпро, 26-28 квітня 2017 р. Дніпро, 2017. Т. І. С. 14.

448. Skiba M.I., Pivovarov A.O., Makarova A.K., Parkhomenko V.D. One-pot synthesis of silver nanoparticles using nonequilibrium low temperature plasma in the presence of polyvinyl alcohol. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*. 2018. № 3. P. 113–120.

449. Скиба М. І. та ін. Метод отримання нанодисперсій срібла під дією плазмового розряду за наявності водорозчинного полімеру. *Наукові вісті НТУУ «КПІ» : міжнародний науково-технічний журнал*. 2017. № 6(116). С. 112–119.

450 Skiba M. I., Vorobyova V. I., Kosogina I. V. Preparation of silver nanoparticles in a plasma-liquid system in the presence of PVA: antimicrobial, catalytic, and sensing properties. *Journal of Chemistry*. 2020. Vol. 2020:5380950.

451. Teodorescu M., Bercea M., Morariu S. Biomaterials of PVA and PVP in medical and pharmaceutical applications: Perspectives and challenges. *Biotechnology Advances*. 2018. Vol. 37(1). P. 109–131.

452. Das R. K., Das M. Study of silver nanoparticle/polyvinyl alcohol nanocomposite. *International Journal of Plastics Technology*. 2019. Vol. 23. P. 101–109.

453 Deb S., Sarkar D. Polyvinyl alcohol–silver fractal structured nanodendrites: photochemical synthesis. *Polymer Bulletin.* 2020. Vol. 78. P. 81–91.

454. Abdel Reheem A. M., Atta A., Afify T. A. Optical and electrical properties of argon ion beam irradiated pva/ag nanocomposites. *Surface review and letters.* 2017. Vol. 24(03):1750038.

455. Díaz-Cruz C., Alonso Nuñez G., Espinoza-Gómez H., Flores-López L. Z. Effect of molecular weight of PEG or PVA as reducing-stabilizing agent in the green synthesis of silver-nanoparticles. *European Polymer Journal.* 2016. Vol. 83. P. 265–277.

456. Garcia A. M. et al. Direct evaluation of microbial growth dynamics and colloidal stability of silver nanoparticles stabilized by poly(vinyl pyrrolidone) and poly(vinyl alcohol). *Journal of Nanoparticle Research.* 2020. Vol. 22:137.

457. Zhao Y. et al. Unsupported PVA- and PVP-stabilized Pd nanoparticles as catalyst for nitrite hydrogenation in aqueous phase. *Journal of Catalysis.* 2014. Vol. 318. P. 162–169.

457. Haesuwannakij S. et al. The impact of the polymer chain length on the catalytic activity of poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone)-supported gold nanoclusters. *Scientific Reports.* 2017. Vol. 7:9579.

458. El-Batal A. I. et al. Antibiofilm and antimicrobial activities of silver boron nanoparticles synthesized by PVP polymer and gamma rays against urinary tract pathogens. *Journal of Cluster Science.* 2019. Vol. 30. P. 947–964.

459. Zein R. et al. Influence of polyvinylpyrrolidone concentration on properties and anti-bacterial activity of green synthesized silver nanoparticles. *Micromachines*. 2022. Vol. 13:777.

460. Niu Y. et al. Eco-friendly synthesis of silver nanoparticles using pulsed plasma in liquid: effect of surfactants. *Surfaces*. 2022. Vol. 5. P. 202–208.

461. Skiba M. I., Pivovarov O. A., Vorobyova V. I. The Plasma-Induced Formation of PVP-Coated Silver Nanoparticles and Usage in Water Purification Chemistry & Chemical Technology. Vol. 14 (1). 2020. P. 47-54.

462. Kurakula M., Rao G. S. N. K. Pharmaceutical assessment of polyvinylpyrrolidone (PVP): As excipient from conventional to controlled delivery systems with a spotlight on COVID-19 inhibition. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*. 2020. Vol. 60:102046.

462. Shanmugaraj K. et al. Colorimetric determination of cysteamine based on the aggregation of polyvinylpyrrolidone-stabilized silver nanoparticles.

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2020. Vol.236:118281.

463. Mirzaei A. et al. Characterization and optical studies of PVP-capped silver nanoparticles. *Journal of Nanostructure in Chemistry*. 2016. Vol. 7(1). P. 37–46.

464. Kumar M., Devi P., Kumar A. Structural analysis of PVP capped silver nanoparticles synthesized at room temperature for optical, electrical and gas sensing properties. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017. Vol. 28. P. 5014–5020.

465. Amri N. E., Roger K. Polyvinylpyrrolidone (PVP) impurities drastically impact the outcome of nanoparticle syntheses. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2020. Vol. 576. P. 435–443.

476. Gharibshahi L. et al. Influence of Poly(vinylpyrrolidone) concentration on properties of silver nanoparticles manufactured by modified thermal treatment method. *PLOS ONE*. 2017. Vol. 12(10):e0186094.

467. Saldías C. et al. The role of polymers in the synthesis of noble metal nanoparticles: a review. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2017. Vol. 17(1). P. 87–114.

468. Bekhit M. et al. Radiation-induced synthesis of tween 80 stabilized silver nanoparticles for antibacterial applications. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2020. Vol. 5(10). P. 1210–1217.

469. Guo Z. et al. Ultrasensitive detection and co-stability of mercury(ii) ions based on amalgam formation with Tween 20-stabilized silver nanoparticles. *RSC Advances*. 2014. Vol. 4(103). P. 59275–59283.

470. Premkumar T., Kim D., Lee K., Geckeler K. E. Polysorbate 80 as a tool: synthesis of gold nanoparticles. *Macromolecular Rapid Communications*. 2007. Vol. 28(7). P. 888–893.

471. Li H. J. et al. Hyaluronan/Tween 80-assisted synthesis of silver nanoparticles for biological application. *Journal of Nanoparticle Research*. 2015. Vol. 17:111.

472. Skiba M. I., Vorobyova V. I., Kovalenko I. L., Shakun A. S. Synthesis of tween-coated silver nanoparticles by a plasma-chemical method: Catalytic and antimicrobial activities. *Chemistry & Chemical Technology*. 2020. Vol. 14(3). P. 297–303.

473. Skiba M. I., Vorobyova V. The plasma-chemical formation of polysorbate 80-coated silver nanoparticles and composite materials for water treatment. *Pigment & Resin Technology*. 2019. Vol. 48(5). P. 431–438.

474. Chen J. et al. Enhancement of the antibacterial activity of silver nanoparticles against phytopathogenic bacterium Ralstonia solanacearum by stabilization. *Journal of Nanomaterials*. 2016. Vol. 2016:7135852.

475. Rafique M., Sadaf I., Rafique M. S., Tahir M. B. A review on green synthesis of silver nanoparticles and their applications. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*. 2016. Vol. 45(7). P. 1272–1291.

477. Peralta-Videa J. R. et al. Plant-based green synthesis of metallic nanoparticles: scientific curiosity or a realistic alternative to chemical synthesis? *Nanotechnology for Environmental Engineering*. 2016. Vol. 1:4.

478. Saratale R. G., Saratale G. D., Shin H. S., Gardea-Torresdey J. L. New insights on the green synthesis of metallic nanoparticles using plant and waste biomaterials: current knowledge, their agricultural and environmental applications. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018. Vol. 25 (11). P. 10164–10183.

479. Ingale A. G., Chaudhari A. N. Biogenic Synthesis of nanoparticles and potential applications: an eco-friendly approach. *Journal of Nanomedicine and Nanotechnology*. 2013. Vol. 4(2). P. 165–172.

480. Vasyliev G., Vorobyova V., Skiba M., Khrokalo L. Green synthesis of silver nanoparticles using waste products (apricot and black currant pomace) aqueous extracts and their characterization. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2020. Vol. 2020:3.

481. Vorobyova V., Vasyliev G., Skiba M. Eco-friendly "green" synthesis of silver nanoparticles with the black currant pomace extract and its antibacterial, electrochemical, and antioxidant activity. *Applied Nanoscience*. 2020. Vol. 10. P. 4523–4534.

482. Ulug B., Turkdemir M. H., Cicek A., Mete A. Role of irradiation in the green synthesis of silver nanoparticles mediated by fig (*Ficus carica*) leaf extract. *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015. Vol. 135. P. 153–161.

483. Abdelghany A. M. et al. Effect of Gamma-irradiation on biosynthesized gold nanoparticles using *Chenopodium murale* leaf extract. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2017. Vol. 21(5). P. 528–537.

484. Ghiocel A. et al. Comparative study on gamma irradiation and cold plasma pretreatment for a cellulosic substrate modification with phenolic compounds. *Radiation Physics and Chemistry*. 2017. Vol. 130. P. 52–61.

485. Skiba M. I., Vorobyova V. I., Shakun A. S. Plasma-chemical prepared aqueous grape pomace extract as green reductant for the synthesis of silver nanoparticles: antimicrobial and antioxidant activity. *Journal of Chemical Technology & Metallurgy*. 2020. Vol. 1. P. 52–59.

486. Skiba M. I. et al. Plasma-chemical-assisted synthesis of silver nanoparticles using grape pomace waste. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2020. Vol. 1. P. 53–60.

487. Skiba M. I. Pivovarov A., Vorobyova V. Green synthesis of silver nanoparticles and their catalytic application for the degradation of organic pollutants. *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. 2019. № 3. P. 92–98.

488. Skiba M., Vorobyova V. Green synthesis of silver nanoparticles using grape pomace extract prepared by plasma-chemical assisted extraction method. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2018. Vol. 674, № 1(13). P. 142–151.

489. Skiba M. I., Vorobyova V. I. Synthesis of silver nanoparticles using orange peel extract prepared by plasmochemical extraction method and degradation of methylene blue under solar irradiation. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2019. Vol. 2019:8306015.

490. Kanakaraju D., Diwvya anak Kutiang F., Lim Y. C., Goh P. S. Recent progress of Ag/TiO_2 photocatalyst for wastewater treatment: Doping, co-doping, and green materials functionalization. Applied Materials Today. 2022. Vol. 27:101500.

491. Chakhtouna H. et al. Recent progress on Ag/TiO_2 photocatalysts: photocatalytic and bactericidal behaviors. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021. Vol. 28. P. 44638–44666.

492. Tong X. et al. Pinning mass-selected Agn clusters on the TiO2(110)−1×1 surface via deposition at high kinetic energy. *The Journal of Chemical Physics*. 2005. Vol. 123(20):204701.

493. Skiba M., Vorobyova, V., I. Kovalenko, N. Makarshenko Synthesis and characterization of silver nanoparticle and Ag_0(NPs)/TiO_2 nanocomposite by «green» plasma–liquid method: enhancement photocatalytic decomposition tetracycline antibiotic from aqueous solutions. *Molecular ФCrystals and Liquid Crystals* (2022).

494. Пат. 107773 України, МПК (2014.01) B01 J 13/00. Спосіб отримання колоїдного розчину наночасток золота / Півоваров О.А., Воробйова (Скиба) М.І. (Україна) ; заявник та патентовласник ДВНЗ "Укр. держ. хім. - техн. ун-т." - № а 2014 03837 ; заявл. 11.04.14; опубл. 10.05. 15, Бюл. № 3.

495. Воробйова (Скиба), М. І. Синтез наночастинок золота з водних розчинів тетрахлороаурату (III) водню плазмохімічним способом / М. І. Воробйова, О. А. Півоваров, В. І. Воробйова, Л.А. Фролова // Вісник східно-європейського національного університету ім. Володимира Даля. – 2014. - № 4 (70). – С. 59-64.

496. Пат. 116959 Україна, МПК (2018.01) B82Y 40/00, B82B 3/00. Спосіб одержання біметалевіх наночастинок дорогоцінніх металів [Текст] / Скиба М. І., Півоваров О. А.; заявник та патентовласник Держ. вищ. навч. заклад "Укр. держ. хім. - технол. ун-т." - № а 2017 04111; заявл. 25.04.17; опубл. 25.05.18, Бюл. № 10.

497. Воробйова (Скиба) М. І., Півоваров О. А., Воробйова В. І., Фролова Л.А. Синтез наночастинок золота з водних розчинів тетрахлороаурату (III) водню плазмохімічним способом. *Вісник східно-європейського національного університету ім. Володимира Даля*. 2014. № 4 (70). С. 59-64.

498. Skiba M. I., Pivovarov A. A., Makarova A. K., Vorobyova V. I. Obtained of bimetallic nanoparticles by plasma discharge. *Вібрації в техніці та технологіях*. 2017. № 3 (86). P. 97-101.

499. Skiba M., Vorobyova V. (2018). Green synthesis of monometallic, bimetallic nanoparticles and composite materials: properties and applications. Scientific development and achievements: monograph. LP22772, 20-22 Wenlock Road, London, N1 7GU, 2018, volume 4, P.156 – 171.

500. Пат. 116959 Україна, МПК (2018.01) B82Y 40/00, B82B 3/00. Спосіб одержання біметалевіх наночастинок дорогоцінніх металів [Текст] / Скиба М. І., Півоваров О. А.; заявник та патентовласник Держ. вищ. навч. заклад "Укр. держ. хім. - технол. ун-т." - № а 2017 04111; заявл. 25.04.17; опубл. 25.05.18, Бюл. № 10.

501. Skiba, M.I., Vorobyova V.I., Shakun A. S. Plasma-chemical prepared aqueous grape pomace extract as green reductant for the synthesis of silver

nanoparticles: antimicrobial and antioxidant activity. *Journal of Chemical Technology & Metallurgy*. 2020. Vol. 1. P. 52–59.

502. Skiba, M., Vorobyova, V. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using prunus persica L. (peach pomace) with natural deep eutectic solvent and plasma-liquid process. Chemical Papers, (2022). doi:10.1007/s11696-022-02274-1

503. Skiba M., Vorobyova V., Pivovarov A.O.,Shakun A., Gnatko E., Trus I., "Green" synthesis of nanoparticles of precious metals: Antimicrobial and catalytic properties. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2018. Vol. 5, № 6 (95). P. 51-58

504. Скиба М. І., Півоваров О. А., Макарова А. К., Воробйова В. І., Гнатко О. М. Плазмохімічно оброблена вода та водні розчини для знезараження питної води. Вісник ЧДТУ. 2016. № 3. С. 240-246.

505. Василенко І.А., Чупринов Є.В., Іванченко А.В., Скиба М.І., Воробйова В.І., Галиш В.В. Зелені технології у промисловості: монографія. Дніпро: Акцент ПП, 2019. 366 с.

506. Vorobyova V., Vasyliev G., Uschapovskiy D., Lyudmyla K., Skiba M. Green synthesis, characterization of silver nanoparticals for biomedical application and environmental remediation. *Journal of Microbiological Method.* 2022. Vol. 193. Article ID 106384.

507. Трус І.М., Воробйова В.І., Галиш В.В., Скиба М.І. Розробка поліфункціональних матеріалів для ресурсозберігаючих екологічно безпечних технологій : монографія. – К.: Видавничий дім «Кондор», 2021. – 218 с. ISBN 978-617-8052-78-2/

508. Пат. 117070 Україна, МПК (2018.01) B01J 13/00, A61K 33/38 (2006.01) A 61K 31/715 Спосіб отримання водорозчинної бактирицидної композиції, що містить наночастинки срібла / **Скиба М.І**., Півоваров О.О., Воробйова В.І. (Україна);- № а 2017 04122; заявл. 25.04.17; опубл. 11.06.18, Бюл. № 11.

509. Пат. 121424 Україна, МПК (2006) C01B 32/372 (2017.01), B01J 20/20 (2006.01), B01J 20/32 (2006.01), B01J 13/00, A61K 33/38 (2006.01), A61K 33/44 (2006.01), A61K 9/14 (2006.01), B82B 3/00. Спосіб одержання адсорбційно-бактерицидного матеріалу / Скиба М.І, Воробйова В.І. (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ "Укр. держ. хім. - техн. ун-т." - № а 201806776; заявл. 15.06.18; опубл. 25.05.2020, бюл. № 10.

510. Sorochkina K., Smotraiev R., Skyba M. (2018). Ag-Doped Zr(IV) and Al(III) Oxyhydroxides Adsorbents for Water Treatment. 2018 IEEE 8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP), Zatoka, Ukraine, 1-4.

511. Skiba, M. I., Pivovarov A. Plasma-assisted advanced oxidation process and novel materials for water and wastewater treatment. *Water and water purification technologies. Scientific and technical news*. 2020. № 3. P. 22-28.

512. Skiba M., Vorobyova V. Green bio-synthesis of silver nanoparticles and their catalytic activity for methyl orange degradation. Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2022. Vol. 57(1). P. 54–62.

513. Skiba M., Vorobyova V., Pasenko O. Surface modification of titanium dioxide with silver nanoparticles for application in photocatalysis. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 2021

514. Скиба М. І., Воробйова В. І. Дослідження титану (IV) оксиду модифікованого наночастинками срібла для очищення стічних вод текстильних виробництв. Вісник Національного університету "Чернігівська політехніка". 2020. № 2 (93). P. 37-41. ISSN 2519-4569.

515. Skiba M., Vorobyova V., Pivovarov, A. Trus I. Preparation of silver nanoparticles using atmospheric discharge plasma for catalytic reduction of p-nitrophenol: the influence of pressure in the reactor. 2020. Vol. 49 (6). P. 449-456.

516. Skiba M., Vorobyova V. Rapid Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Decoration on TiO_2 by Plasma-Over-Liquid Process: Characterization and Application for Tetracycline Antibiotic Degradation.

517. M. I. Skiba, V. I. Vorobyova Synthesis of Ag/TiO_2 nanocomposite via plasma liquid interactions and degradation methylene blue. *Applied Nanoscience*. 2020. Vol. 9 (6). P. 44-50.

ДОДАТОК А

Список публікацій здобувача

Наукові праці, що розкривають основні наукові результати дисертації.

14. Півоваров, О.А. Обробка води та водних розчинів контактною нерівноважною плазмою: теорія і практика: монографія / О.А. Півоваров, **М.І. Скиба.** – Дніпро: Акцент ПП, 2021. – 427 с. ISBN 978-966-97887-7-1. *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів)*.

15. Трус, І.М., Воробйова, В.І., Галиш, В.В., **Скиба, М.І.** Розробка поліфункціональних матеріалів для ресурсозберігаючих екологічно безпечних технологій : монографія. – К.: Видавничий дім «Кондор», 2021. – 218 с. ISBN 978-617-8052-78-2. *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту 1 розділу, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка розділу рукопису).*

16. Нові високоефективні методи очищення води від розчинних та нерозчинних полютантів : монографія. Трус, І.М., Галиш. В.В., **Скиба, М.І.**, Радовенчик, Я.В., Гомеля, М.Д. : К.: Видавничий дім «Кондор», 2020. –272 с. ISBN 978-617-7841-55-4. *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту 1 розділу, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка розділу рукопису).*

17. Василенко, І.А., Чупринов, Є.В., Іванченко, А.В., **Скиба М.І.**, Воробйова, В.І., Галиш, В.В. Зелені технології у промисловості: Монографія / І.А. Василенко, Є.В. Чупринов, А.В. Іванченко та ін. – Дніпро: Акцент ПП, 2019. – 366 с. ISBN 978-966-921-240-5. *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту 1 розділу, узагальнення та інтерпретація результатів).*

18. Сорочкіна, К.О. Технології наноструктурованих метал оксигідроксидних і металічних матеріалів: монографія / К. О. Сорочкіна, **М.І. Скиба**, О.О. Пасенко. – Дніпро: Акцент ПП, 2018. – 185 с. ISBN 978-966-921-194-1. *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту синтезу наносистем благородних металів, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка розділу рукопису).*

19. **Skiba, M.**, Vorobyova, V. (2018). Green synthesis of monometallic, bimetallic nanoparticles and composite materials: properties and applications. Scientific development and achievements: monograph. LP22772, 20-22 Wenlock Road, London, N1 7GU, 2018, Vol. 4. P.156 – 171. *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, узагальнення та інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

20. **Skiba, M.**, Vorobyova, V., Kovalenko, I., Makarshenko, N. Synthesis and characterization of silver nanoparticle and Ag^0(NPs)/TiO_2 nanocomposite by «green» plasma–liquid method: enhancement photocatalytic decomposition tetracycline antibiotic from aqueous solutions. Molecular Crystals and Liquid Crystals. (2023). Vol. 752 (1). P. 51–67. DOI: 10.1080/15421406.2022.2091272. (Іноземне видання, Scopus (Q3)). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

21. **Skiba, M.**, Vorobyova, V. Evaluation of antibacterial, antioxidant, photocatalytic activities of silver-decorated TiO_2 comparison green and classic capping agent. Appl Nanosci (2023). https://doi.org/10.1007/s13204-022-02748-4(Іноземне видання, Scopus (Q2)). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

22. **Skiba, M.**, Vorobyova, V., Sorochkina, K. Bio-Green and Classical Stabilize Agents of Nanoparticles in Silver-Doped Titanium Dioxide: The Influence on Antioxidant, Photocatalytic, and Bactericidal Activities. Plasmonics. 2022. Vol. 17 (5). P. 2221–2234. DOI: 10.1007/s11468-022-01706-8. (Іноземне видання,

Scopus (Q3)). (Іноземне видання, Scopus (Q3)). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

23. **Skiba, M.**, Vorobyova, V. Sorochkina, K. Phyto-Green (Grape, Orange Pomace) and Chemical Fabricated Silver Nanoparticles: Influence Type of Stabilizers Component on Antioxidant and Antimicrobial Activity. J Clust Sci (2022). P. 1-19. (Іноземне видання, Scopus (Q3)). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

24. **Skiba, M.**, Vorobyova, V. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using prunus persica L. (peach pomace) with natural deep eutectic solvent and plasma-liquid process. Chemical Papers. (2022). Vol. 76. P. 5789–5806. DOI: 10.1007/s11696-022-02274-1. (Іноземне видання, Scopus (Q2)). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

25. **Skiba, M.**, Vorobyova, V. Synthesis of silver nanoparticles in a plasma electrochemical system for degradation of environmental pollutants. Materials Today: Proceedings. 2022. Vol. 50. P. 492-495. DOI: 10.1016/j.matpr.2021.11.300 (Іноземне видання, Scopus). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

26. Vorobyova V., Vasyliev G., Uschapovskiy D., Lyudmyla K., **Skiba M.** Green synthesis, characterization of silver nanoparticals for biomedical application and environmental remediation. Journal of Microbiological Method. 2022. Vol. 193. Article ID 106384. DOI: 10.1016/j.mimet.2021.106384. (Іноземне видання, Scopus (Q2), Web of Science). *(Особистий внесок здобувача: одержання наносистем, аналіз та інтерпретація експериментальних даних).*

27. **Skiba, M.**, Vorobyova V. Green bio-synthesis of silver nanoparticles and their catalytic activity for methyl orange degradation. Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2022. Vol. 57(1). P. 54–62. (Іноземне видання, Scopus

(Q3), Index Copernicus). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

28. **Skiba, M.**, Vorobyova, V. Rapid Synthesis of Silver Nanoparticles and Their Decoration on TiO_2 by Plasma-Over-Liquid Process: Characterization and Application for Tetracycline Antibiotic Degradation. Iranian Journal of Catalysis. 2021. Vol. 11 (4). P. 377–387. (Іноземне видання, Scopus (Q3)). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

29. **Skiba, M.,** Vorobyova, V., Pasenko, O. Surface modification of titanium dioxide with silver nanoparticles for application in photocatalysis. Applied Nanoscience. 2022. Vol. 12 (4). P. 1175–1182. (Іноземне видання, Scopus (Q2). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів).*

30. Воробйова, В.І., Васильєв, Г.С., Пилипенко, І.В., **Скиба, М.І.** Композит на основі каоліну та наночастинок срібла, синтезованих із використанням відходів переробки винограду. Вчені записки ТНУ імені В.І. Вернадського. Серія: Технічні науки, 2021. Том 32 (71) Ч. 2. № 2. 118-124. (Фахове видання категорії Б). *(Особистий внесок здобувача: синтез наносистем срібла, аналіз та інтерпретація експериментальних даних).*

31. **Skiba, M.I.,** Vorobyova, V.I. Synthesis of Ag/TiO_2 nanocomposite via plasma liquid interactions and degradation methylene blue. Applied Nanoscience. 2020. Vol. 10. P. 4717–4723. DOI:10.1007/s13204-020-01422-x. (Іноземне видання, Scopus (Q2). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

32. **Skiba, M.I.**, Vorobyova, V.I., Pivovarov, O.A., Makarshenko, N.P. Green synthesis of silver nanoparticles in the presence of polysaccharide: Optimization and characterization. Journal of Nanomaterials. 2020. Vol. 2020. P. 1-10. Article ID 3051308. DOI: 10.1155/2020/3051308. (Іноземне видання, Scopus

(Q2). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

33. **Skiba, M.I.**, Vorobyova, V.I., Kosogina, I.V. Preparation of Silver Nanoparticles in a Plasma-Liquid System in the Presence of PVA: Antimicrobial, Catalytic, and Sensing Properties. Journal of Chemistry. 2020. Vol. 2020, (Article ID 5380950). P. 1-10. DOI: 10.1155/2020/5380950. (Іноземне видання, Scopus (Q2)). *(Особистий внесок здобувача: одержання наносистем, аналіз та інтерпретація експериментальних даних).*

34. **Skiba M.I.**, Vorobyova, V.I., Shakun, A.S. Plasma-chemical prepared aqueous grape pomace extract as green reductant for the synthesis of silver nanoparticles: antimicrobial and antioxidant activity. Journal of Chemical Technology & Metallurgy. 2020. Vol. 55 (1). P. 52–59. (Іноземне видання, Scopus (Q3)). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

35. Vorobyova, V., Vasyliev, G., **Skiba, M.** Eco-friendly “green” synthesis of silver nanoparticles with the black currant pomace extract and its antibacterial, electrochemical, and antioxidant activity. Applied Nanoscience. 2020. Vol. 10. P. 4523–4534. DOI: 10.1007/s13204-020-01369-z. (Іноземне видання, Scopus (Q2)). *(Особистий внесок здобувача: одержання наносистем, аналіз та інтерпретація експериментальних даних).*

36. **Skiba, M.I.**, Vorobyova, V.I., Pivovarov, O.A., Sorochkina, K.O., Shakun A.S. Plasma-chemical-assisted synthesis of silver nanoparticles using grape pomace waste. Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. 2020. Vol. 1. P. 53-60. (Фахове видання категорії А, Scopus (Q3)). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

37. **Skiba, M.I.,** Vorobyova, V.I., Kovalenko, I.L., Shakun, A.S. Synthesis of tween-coated silver nanoparticles by a plasma-chemical method: Catalytic and antimicrobial activities. Chemistry & Chemical Technology. 2020. Vol. 14, № 3. P. 297-303. (Фахове видання категорії А, Scopus (Q3)). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

38. **Skiba, M**., Kurmakova I., Bondar O., Demchenko N., Vorobyova V. The production of silver nanoparticles and thei effect on sulfate reducing bacteria under steel microbial corrosion. Chemistry & Chemical Technology. 2020. Vol. 14 (1). P. 70–75. (Фахове видання категорії А, Scopus (Q3)). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

39. **Skiba, M.I.**, Pivovarov O.A., Vorobyova V.I. The Plasma-Induced Formation of PVP-Coated Silver Nanoparticles and Usage in Water Purification Chemistry & Chemical Technology. Vol. 14 (1). 2020. P. 47-54. (Фахове видання категорії А, Scopus (Q3)). *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

40. Vasyliev, G., Vorobyova V., **Skiba M.**, Khrokalo L. Green synthesis of silver nanoparticles using waste products (apricot and black currant pomace) aqueous extracts and their characterization. Advances in Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 2020 (3). P. 1-11. DOI: 10.1155/2020/4505787 (Іноземне видання, Scopus (Q2)). *(Особистий внесок здобувача: синтез наносистем срібла, аналіз та інтерпретація експериментальних даних).*

41. **Скиба, М.І.**, Воробйова, В.І. Дослідження титану (IV) оксиду модифікованого наночастинками срібла для очищення стічних вод текстильних виробництв. Вісник Національного університету "Чернігівська політехніка". 2020. № 2 (93). P. 37-41. DOI:10.25140/2411-5363-2020-1(19)-272-279. (Фахове видання категорії Б, Index Copernicus). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

42. **Skiba, M.**, Vorobyova, V. Synthesis silver nanoparticles and its application for wastewater treatment: catalytic and photocatalytic degradation methylene blue. Water and water purification technologies. Scientific and technical news. 2020. № 2. P. 46-58. DOI: 10.20535/2218-93002722020207255. (Фахове видання категорії Б, Index Copernicus). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

43. **Skiba, M.**, Pivovarov A. Plasma-assisted advanced oxidation process and novel materials for water and wastewater treatment. Water and water purification technologies. Scientific and technical news. 2020. № 3. P. 22-28. DOI: 10.20535/wptstn.v28i3.207254. (Фахове видання категорії Б, Index Copernicus). (Фахове видання категорії Б, Index Copernicus). *(Особистий внесок здобувача: планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

44. **Skiba, M.I.**, Vorobyova V.I. Synthesis of Silver Nanoparticles Using Orange Peel Extract Prepared by Plasmochemical Extraction Method and Degradation of Methylene Blue under Solar Irradiation. Advances in Materials Science and Engineering. 2019. Vol. 2019. P. 1–8. DOI: 10.1155/2019/8306015. (Іноземне видання, Scopus (Q2)). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

45. **Skiba M.**, Pivovarov A., VorobyovaV., Derkach T., Kurmakova I. Plasma-chemical formation of silver nanoparticles: The silver ions concentration effect on the particle size and their antimicrobial properties. Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2019. Vol. 54 (2). P. 311-318. (Іноземне видання, Scopus (Q3)). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів).*

46. **Skiba M.I.**, Vorobyova V. The plasma-chemical formation of polysorbate 80-coated silver nanoparticles and composite materials for water treatment. Pigment & Resin Technology. 2019. Vol. 48 (5). P. 431-438. DOI: 10.1108/prt-11-2018-0114 (Іноземне видання, Scopus (Q3)). (Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів).

47. Pivovarov, O., Derkach, T., **Skiba, M.** Low-pressure discharge plasma treatment of aqueous solutions with Mn, Cr and Fe. Chemistry and Chemical Technology. 2019. Vol. 13 (3). P. 317-325. DOI: 10.23939/chcht13.03.317 (Фахове видання категорії А, Scopus (Q3)). *(Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

48. **Skiba, M.**, Pivovarov, A., Vorobyova, V. Green synthesis of silver nanoparticles and their catalytic application for the degradation of organic pollutants. Вісник Черкаського державного технологічного університету. 2019. № 3. P. 92-98. DOI: 10.24025/2306-4412.3.2019.178444. (Фахове видання категорії Б, Index Copernicus). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів).*

49. **Skiba, M.**, Pivovarov A., Makarova A., Vorobyova V. Plasmochemical preparation of silver nanoparticles: thermodynamics and kinetics analysis of the process. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2018. Vol. 2, № 6 (92). P. 4–9. (Фахове видання категорії А, Scopus (Q3)). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

50. **Skiba, M.I.**, Pivovarov, A.O., Makarova, A.K., Parkhomenko, V.D. One-pot synthesis of silver nanoparticles using nonequilibrium low temperature plasma in the presence of polyvinyl alcohol. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2018. – № 3. P. 113-120. (Фахове видання категорії А, Scopus). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

51. **Skiba, M.,** Vorobyova, V., Pivovarov, A., Shakun, A., Gnatko, E., Trus I. "Green" synthesis of nanoparticles of precious metals: Antimicrobial and catalytic properties. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2018. Vol. 5, № 6 (95). P. 51-58. (Фахове видання категорії А, Scopus (Q4)). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

52. **Skiba, M.**, Pivovarov, A., Makarova, A., Vorobyova, V. Plasma-chemical synthesis of silver nanoparticles in the presence of citrate. Chemistry Journal of Moldova. 2018. Vol. 13, № 1. P. 7-14. DOI:10.19261/cjm.2018.475. (Іноземне видання, Scopus (Q4)). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

53. **Skiba, M.**, Vorobyova, V. Green synthesis of silver nanoparticles using grape pomace extract prepared by plasma-chemical assisted extraction method. Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2018. Vol. 674, № 1 (13). P. 142-151. 10.1080/15421406.2019.1578520. (Іноземне видання, Scopus (Q3)). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

54. Pivovarov, O.A., **Skiba, M.I.**, Makarova, A.K., Vorobyova, V.I., Pasenko O.O. Preparation of silver nanoparticles by contact nonequilibrium low-temperature plasma in the presence of sodium alginate. Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. 2017. № 6. P. 82–88. (Фахове видання категорії А, Scopus). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування і проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

55. **Скиба, М.І.**, Півоваров, О.А., Макарова, А.К., Воробйова, В.І. Метод отримання нанодисперсій срібла під дією плазмового розряду за наявності водорозчинного полімеру. Наукові вісті НТУУ «КПІ». 2017. № 6(116). С. 112–119. (Фахове видання категорії Б). *(Особистий внесок здобувача:*

формулювання мети та завдання дослідження, планування та проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).

56. **Skiba, M.I.**, Pivovarov, A.A., Makarova, A.K., Vorobyova, V.I. Obtained of bimetallic nanoparticles by plasma discharge. Вібрації в техніці та технологіях. 2017. № 3 (86). P. 97-101. (Фахове видання категорії Б). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування та проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

57. **Skiba, M.**, Pivovarov, A., Vorobyova, V. Green synthesis of silver nanoparticles using grape pomace waste for the degradation of pharmaceuticals drugs and organic dyes. Вібрації в техніці та технологіях. 2019. № 2 (93). P. 37-41. (Фахове видання категорії Б). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування та проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

58. **Skiba, M.I.**, Pivovarov, A.A., Makarova, A.K., Vorobyova, V.I., Vasylenko, I.A, Pasenko, A.A. Obtaining solutions of silver nanoparticles under plasma discharge. Odes'kyi Politechnichnyi Universytet Pratsi. 2017. № 2 (52). P. 93–100. (Фахове видання категорії Б). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування та проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

59. **Skiba, M.**, Vorobyova, V., Pivovarov, A. Trus I. Preparation of silver nanoparticles using atmospheric discharge plasma for catalytic reduction of p-nitrophenol: the influence of pressure in the reactor. Pigment & Resin Technology. 2020. Vol. 49 (6). P. 449-456. (Іноземне видання, Scopus (Q3)). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування та проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

60. **Skiba, M.**, Pivovarov A., Vorobyova V. Preparation of silver nanoparticles under the action of a plasma discharge and their antimicrobial properties: formation of clusters and silver particles. Proceedings of Odessa

Polytechnic University, 2018. 3(56). С. 80-88. (Фахове видання категорії Б). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування та проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

61. Пасенко, О.О., **Скиба, М.І.**, Макарова, А.К., Воробйова, В.І., Півоваров, О.А. Плазмохімічне одержання наночасток срібла. ВХХТ. 2016. № 5-6. С. 93-97. (Фахове видання категорії А, Scopus). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування та проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

62. **Воробйова,* М.І.**, Півоваров О.А., Воробйова В.І., Фролова Л.А. Синтез наночастинок золота з водних розчинів тетрахлороаурату (ІІІ) водню плазмохімічним способом. Вісник східно-європейського національного університету ім. Володимира Даля. 2014. № 4 (70). С. 59-64. (Фахове видання категорії Б). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування та проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

63. **Скиба, М.І.**, Півоваров, О.А., Макарова, А.К., Воробйова, В.І., Гнатко О. М. Плазмохімічно оброблена вода та водні розчини для знезараження питної води. Вісник ЧДТУ. 2016. № 3. С. 240-246. (Фахове видання категорії Б). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування та проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

64. **Воробйова,* М.І.**, Півоваров, О.А. Формування колоїдних наночасток срібла з водних розчинів $AgNO_3$ під дією контактної нерівноважної плазми // Вісник ЧДТУ. 2014. № 4. С. 39-44. (Фахове видання категорії Б). *(Особистий внесок здобувача: формулювання мети та завдання дослідження, планування та проведення експерименту, інтерпретація результатів, підготовка рукопису).*

65. Пат. 124469 Україна, МПК (2006.01) C01G 5/00, B22F 9/20, B82B 3/00. Спосіб одержання наночастинок срібла / **Скиба М.І.**, Воробйова В.І.;

заявник та патентовласник Держ. вищ. навч. заклад «Укр. держ. хім. – технол. ун-т». - № а 2019 02791; заявл. 21.03.19; опубл. 23.09.21, Бюл. № 38. *(Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка патенту).*

66. Пат. 116959 Україна, МПК (2018.01) B82Y 40/00, B82B 3/00. Спосіб одержання біметалевіх наночастинок дорогоцінніх металів / **Скиба М.І.**, Півоваров О.А.; заявник та патентовласник Держ. вищ. навч. заклад "Укр. держ. хім. - технол. ун-т." - № а 2017 04111; заявл. 25.04.17; опубл. 25.05.18, Бюл. № 10. *(Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка патенту).*

67. Пат. 117070 Україна, МПК (2018.01) B01J 13/00, A61K 33/38 (2006.01) A 61K 31/715 Спосіб отримання водорозчинної бактирицидної композиції, що містить наночастинки срібла / **Скиба М.І.**, Півоваров О.О., Воробйова В.І. (Україна); заявник та патентовласник Держ. вищ. навч. заклад "Укр. держ. хім. - технол. ун-т."; № а 2017 04122; заявл. 25.04.17; опубл. 11.06.18, Бюл. № 11. *(Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка патенту).*

68. Пат. 121405 Україна, МПК (2006) B01J 20/30 (2006.01), B01J 20/06 (2006.01), C01G 5/00, C01G 25/00, C01F 7/00, B82B 3/00, B82Y 30/00. Спосіб одержання гранульованих сорбентів на основі оксигідроксидів металів з домішками Ag^{+}/Ag^{0} матеріалу / Сорочкіна К.О., Смотраєв Р.В., **Скиба М.І.** (Україна); заявник та патентовласник ДВНЗ "Укр. держ. хім. - техн. ун-т." - № а 201712175; заявл. 11.12.17; опубл. 25.05.2020, бюл. № 10. *(Особистий внесок здобувача: підготовка зразків наносрібла).*

69. Пат. 121424 Україна, МПК (2006) C01B 32/372 (2017.01), B01J 20/20 (2006.01), B01J 20/32 (2006.01), B01J 13/00, A61K 33/38 (2006.01), A61K 33/44 (2006.01), A61K 9/14 (2006.01), B82B 3/00. Спосіб одержання адсорбційно-бактерицидного матеріалу / **Скиба М.І**, Воробйова В.І. (Україна); заявник та патентовласник Держ. вищ. навч. заклад "Укр. держ. хім. - технол. ун-т."; - № а 201806776; заявл. 15.06.18; опубл. 25.05.2020, бюл. № 10.

(Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка патенту).

70. Пат. 121072 Україна, МПК(2017.01) C01B 32/30 (2017.01), B01J 20/30 (2006.01) Спосіб одержання активованого модифікованого вугілля / **Скиба М.І.,** Воробйова В.І., (Україна); заявник та патентовласник Держ. вищ. навч. заклад "Укр. держ. хім. - технол. ун-т."; - № a 201806778; заявл. 15.06.18; опубл. 25.03.20, Бюл. № 6 *(Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка патенту).*

71. Пат. 117535 Україна, МПК (2018.01) B01J 13/00, B22B 3/00, B82Y 40/00. Спосіб отримання стабілізованих наночастинок срібла **/ Скиба М.І.**, Півоваров О.А., Макарова А.К., Пасенко О.О., Воробйова В.І.; заявник та патентовласник Держ. вищ. навч. заклад "Укр. держ. хім. - технол. ун-т."; № a 2017 01813; заявл. 27.02.17; опубл. 10.08.18, Бюл. № 15 *(Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка патенту).*

72. Пат. КМ 118334 Україна, МПК (2017.01) B01J 13/00 B82B 3/00. Спосіб отримання стабілізованих наночасток срібла / **Скиба М. І.**, Півоваров О.А., Макарова А. К.,Воробйова В.І., Гнатко О.М. (Україна); - № u 2016 10650; заявник та патентовласник Держ. вищ. навч. заклад "Укр. держ. хім. - технол. ун-т."; заявл. 24.10.16; опубл. 10.08.17, Бюл. № 15. *(Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка патенту).*

73. Пат. 117185 Україна, МПК (2017.01) A61K 33/38 (2006.01) B82Y 5/00, Спосіб отримання текстильних матеріалів з антимікробними властивостями / **Скиба М.І.**, Півоваров О.А., Макарова А.К., Воробйова В.І., Гнатко О. М. (Україна) ; заявник та патентовласник Держ. вищ. навч. заклад "Укр. держ. хім. - технол. ун-т."; № u 2016 10643; заявл. 24.10.16; опубл. 26.06.17, Бюл. № 12. *(Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка патенту).*

74. Пат. 107773 України, МПК (2014.01) B01 J 13/00. Спосіб отримання колоїдного розчину наночасток золота / Півоваров О.А., **Воробйова* М.І.** (Україна) ; заявник та патентовласник ДВНЗ "Укр. держ. хім. - техн. ун-т." - №

а 2014 03837 ; заявл. 11.04.14; опубл. 10.05. 15, Бюл. № 3. (Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка патенту).

75. Пат. 95003 України, МПК (2014.01) B01 G 13/00. Спосіб отримання колоїдного розчину наночасток срібла / Півоваров О.А., **Воробйова* М.І.** (Україна) ; заявник та патентовласник ДВНЗ "Укр. держ. хім. - техн. ун-т." - № u 2014 06343 ; заявл. 10.06.14; опубл. 10.12.14, Бюл. № 23. (Особистий внесок здобувача: інтерпретація результатів, підготовка патенту).

Публікації, що засвідчують апробацію матеріалів дисертації

1. **Скиба, М.І.** Наноситеми золота і срібла як перспективні матеріали моніторингу пестицидів та важких металів // Стратегія сталого розвитку України: сьогодення та перспективи. матеріали II Всеукраїнської інтернет-конференції, присвяченої 30-річчю кафедри екології, технології захисту навколишнього середовища та лісового господарства Національного університету водного господарства та природокористування. [Електронне видання]. – Рівне : НУВГП, 2022. – С. 151-154.

2. **Скиба, М.І.** Дослідження ефективності застосування плазмохімічно одержаних наносистем срібла для моніторингу пестицидів / Інформаційне суспільство: технологічні, економічні та технічні аспекти становлення (випуск 70) // матеріали Міжнародної наукової інтернет-конференції, (м. Тернопіль, Україна – м. Переворськ, Польща, 22-23 вересня 2022 р.) / WSSG w Przeworsku. – Тернопіль : ФО-П Шпак В.Б. – С. 175-176.

3. Skiba, M. Фізико-хімічні основи плазмохімічного одержання, стабілізації та функціонального використання наносистем благородних металів (Ag, Au) **/ M. Skiba** // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин та ресурсозбереження. Матеріали Восьмої міжнародної науково-технічної

конференції (м. Львів, 29 вересня–01 жовтня, 2021 р.): – Львів (Україна), 2021. – С. 147-148.

4. **Скиба, М.** Дослідження ефективності модифікованих фотокаталізаторів для знезараження та руйнування фармацевтичних речовин (лікарських препаратів) у водних середовищах / М. Скиба, І. Коваленко, В. Воробйова І. Трус, Н. Макарченко // ВОДОПОСТАЧАННЯ І ВОДОВІДВЕДЕННЯ: проектування, будівництво, експлуатація, моніторинг. Матеріали IV Міжнародної науково-практичної конференції (м. Львів, 20 -22 жовтня, 2021 р.): – Львів (Україна), 2021. – С. 18. *(Особистий внесок здобувача: спланування та проведення експерименту, підготовка тез, виступ з доповіддю на конференції).*

5. **Skiba, M**. Плазмохімічне одержання монометалічних наночастинок золота та біметалічних сполук різної структури: сплав та ядро/оболонка / M. Skiba // Сучасні проблеми технології неорганічних речовин таресурсозбереження. Матеріали Восьмої міжнародної науково-технічної конференції (м. Львів, 29 вересня–01 жовтня, 2021 р.): – Львів (Україна), 2021. – С. 147-148.

6. Vorobyova, V.I. Green synthesized silver nanoparticles: characterization of structural, catalytic degradation activities and antibacterial properties / Vorobyova V.I., Vasyliev, G.S., **Skiba M.I.**, Kyrii S.O., Sirenko S.O. // Nanotechnology and Nanomaterials (NANO 2021) : abstracts of the Internation research and practice conference (Lviv, August 25 – 27, 2021). – Lviv (Ukraine), 2021. – P. 193. (Особистий внесок здобувача: спланування та проведення експерименту, підготовка тез).

7. **Skiba, M.I.** Effect of PVP molecular weight on the plasma-chemical formation of Ag nanoparticles on TiO_2 for enhancing under UV/sunlight photocatalytic degradation of organic day polutant / Skiba M.I., Vorobyova V.I. // Nanotechnology and Nanomaterials (NANO 2020) : abstracts of the Internation research and practice conference (Lviv, August 26 – 29, 2020). – Lviv (Ukraine),

2021. – P. 226. *(Особистий внесок здобувача: спланування та проведення експерименту, підготовка тез, виступ з доповіддю на конференції).*

8. Bondarenko, S.V., Podushka, D.M., **Skiba, M.I.** Silver nanoparticles: controlled synthesis, sensing properties and environmental applications / Проблеми та перспективи розвитку сучасної науки : збірник тез доповідей Міжнародної науково-практичної конференції молодих науковців, аспірантів і здобувачів вищої освіти, м. Рівне, 21-22 травня 2020 року : у 2 ч. Ч. 2. Рівне : НУВГП, 2020. – С. 471-472. *(Особистий внесок здобувача: спланування та проведення експерименту, підготовка тез, виступ з доповіддю на конференції).*

9. **Skiba, M.I.** Early stages of silver nanoparticle formation in aqueous solutions by plasma-chemical discharge / M. I. Skiba, A. K. Makarova, V. I. Vorobyova, A. S. Mahinya // Хімічні проблеми сьогодення (ХПС-2019): тези II Міжнародної (XII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених (Вінниця, березень 19–21, 2019). – Вінниця (Україна), 2019. – С. 155. *(Особистий внесок здобувача: спланування та проведення експерименту, підготовка тез, виступ з доповіддю на конференції).*

10. **Skiba M.I.**, Vorobyova, V.I., Vasilenko, I.A., Mahinya, A.I. Сучасні технології у промисловому виробництві // матеріали та програма VI Всеукраїнської науково-технічної конференції (м. Суми, 16–19 квітня 2019 р.) : – Суми (Україна). 2019. – С. 259. *(Особистий внесок здобувача: спланування та проведення експерименту, підготовка тез, виступ з доповіддю на конференції).*

11. **Skiba, M.**, Pivovarov, A., Sorochina, K., Vorobyova, V. One-pot Synthesis of Silver Nanoparticles and Composite Materials for Drinking Water Disinfection. 2018 IEEE 8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP). P. 1-4. DOI: 10.1109/NAP.2018.8915184 (індексується наукометричною базою даних Scopus) *(Особистий внесок здобувача: спланування та проведення експерименту, підготовка тез, виступ з доповіддю на конференції).*

12. Sorochkina, K., Smotraiev, R., **Skyba, M.** (2018). Ag-Doped Zr(IV) and Al(III) Oxyhydroxides Adsorbents for Water Treatment. 2018 IEEE 8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP), Zatoka, Ukraine, 1-4. DOI: 10.1109/NAP.2018.8914821 (індексується наукометричною базою даних Scopus) *(Особистий внесок здобувача: спланування та проведення експерименту).*

13. **Skiba, M.I.** Contact non-equilibrium plasma for silver nanoparticles synthesis in aqueous polyvinylalcohol solution / M.I. Skiba, A.A. Pivovarov, V.I. Vorobyova // Хімія та сучасні технології: тези доп. VIII Міжнар. наук.-техн. конфер. студ., аспір. та молод. вчених (Дніпро, 26-28 квітня 2017 р.). – Дніпро, 2017. –Т. І. – С. 14. (Особистий внесок здобувача: спланування та проведення експерименту).

*Примітка – Воробйова – дівоче прізвище здобувача.

ДОДАТОК Б

Техніко-економічна оцінка виробництва наносистем

Техніко-економічна оцінка виробництва наносистем «Засіб косметичний антисептичний ТУ У 20.4-44528312-001:2022» складений ТОВ «КНП-Технологія»

Таблиця 1 – Прямі матеріальні витрати

№	Назва ресурсу	Одиниця вимір.	Ціна	Кількість ресурсу	Потреба на місяць	Потреба на рік
1	Витрати сировини й матеріалів	грн.		14	432 678,26	5 192 139,16
2	Електроенергія	грн. за квт/год	2,13	1204	53 854,92	646 259,04
3	Комунальні послуги	грн./м^2	38,5	700	26 950	161 700
4	МНМА	грн.				41 096,8
Всього:					513 483,18	6 041 195

Складено ТОВ КНП-Технологія.

До фонду оплати праці підприємства крім заробітної плати персоналу входять і нарахування підприємства по заробітній платі до Пенсійного фонду. Результати обґрунтування витрат на оплату праці узагальнюємо в таблиці 5.2.

Таблиця 2 – Структура персоналу та ФОП, грн.

№	Посада	Форма оплати	Кількість працівників	Заробітна плата (грн.)		
				за місяць	за квартал	за рік
Адміністративно-технічний персонал						
1	Директор	ставка	1	20 000	60 000	240 000
2	Бухгалтер	ставка	1	10 000	30 000	120 000
3	Менеджер з продажу	ставка	1	10 000	30 000	120 000
4	Вантажник	ставка	1	7 000	21 000	84 000
5	Прибиральниця	ставка	2	5 000	15 000	60 000
6	Завідуючий складом	ставка	1	9 000	27 000	108 000
Разом				61 000	183 000	732 000
Соціальні відрахування до Пенсійного фонду (22 %)				13 420	40 260	161 040
ФОП				74 420	223 260	893 040
Виробничий персонал						
1	Головний технолог	ставка	1	15 000	45 000	180 000
2	Інженер	ставка	1	13 000	39 000	156 000
3	Аналітик	ставка	1	11 000	33 000	132 000

4	Лаборант	ставка	1	9 000	27 000	108 000
5	Фасувальник	ставка	5	40 000	120 000	480 000
6	Оператор цеха	ставка	5	50 000	150 000	600 000
Разом				138 000	414 000	1 656 000
Соціальні відрахування до Пенсійного фонду (22 %)				30 360	91 080	364 320
ФОП				168 360	505 080	2 020 320

Складено ТОВ КНП-Технологія.

Узагальнимо вартість основних фондів та амортизаційних відрахувань у таблиці 5.3.

Таблиця 3 – Обґрунтування вартості основних фондів та амортизаційних відрахувань

Назва об'єкта основиних фондів	Кількість, шт.	Вартість на початок року, грн.	Річна норма амортизації, %	Амортизаційні відрахування в поточному році, грн.				
				I кв.	II кв.	III кв.	IV кв.	За рік
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Реактор/ змішувач	1	17 000	20	850,00	807,50	767,13	728,77	3 153,39
Реактор	1	65 000	20	3 250,00	3 087,50	2 933,13	2 786,47	12 057,09
Змішувач	1	9 500	20	475,00	451,25	428,69	407,25	1 762,19
Насос	1	8 000	20	400,00	380,00	361,00	342,95	1 483,95
Збірник	1	7 000	20	350,00	332,50	315,88	300,08	1 298,46
Фасувальний апарат	1	43 000	20	2 150,00	2 042,50	1 940,38	1 843,36	7 976,23
Всього	6	149 500		7 475	7 101,25	6 746,19	6 408,87	27 731,31

Складено ТОВ КНП-Технологія.

До прямих інших прямих витрат належать витрати на дослідження та розробку, послуги сторонніх організацій, комунальні послуги та оренду, кредити та їх обслуговування, втрати від браку з технологічних причин, безнадійної дебіторської заборгованості, операційної курсової різниці, витрати штрафів, пені, неустойок, утримання об’єктів соціально-культурного

призначення тощо. Узагальнимо інші прямі витрати в таблиці 4.

Таблиця 4 – Прямі інші витрати

Види послуг	Джерело даних	Вартість послуг, грн.	
		на місяць	на рік
1. Охорона	Угода	500	6 000
2. Реклама	Угода	6 000	72 000
3. Оренда	Угода	39 000	468 000
Всього:		45 500	546 000

Складено ТОВ КНП-Технологія.

Умовно-змінні витрати підприємства узагальнимо в таблиці 5.5.

Таблиця 5 – Умовно-постійні та умовно-змінні витрати підприємства

Статті витрат	Джерела даних	Витрати (гри.)		
		на 1 од. на місяць		на рік
Умовно-постійні витрати				
1. ФОП адміністративно-технічного персоналу	табл. 2	8,93	74 420	893 040
2. Амортизаційні відрахування	табл. 3	0,3	2 310,9	27 731,31
3. Оренда	табл. 4	3,21	39 000	468 000
4.Охорона	табл. 4	0,04	500	6 000
5.Реклама	табл. 4	0,49	6 000	72 000
Всього умовно-постійних витрат		12,97	122 230,9	1 466 771
Умовно-змінні витрати				
1. Прямі матеріальні витрати	табл. 1	60,41	513483,18	6 041
2. ФОП виробничого персоналу	табл. 2	20,2	168 360	2 020 320
Всього умовно-змінних витрат		80,61	681 843,18	8 061 514,9

Складено ТОВ КНП-Технологія.

Дані розрахунку накладних витрат приведені у табл. 6.

Таблиця 6 – Розрахунок накладних витрат підприємства, грн.

Показники	Дж. дан.	Одиницю	На місяць	На рік
1.Умовно-постійні витрати, тис. грн.	Табл. 5	12,97	122 230,9	1 466 771
2.Частка випуску продукції в структурі виробництва, %	Обгрунтування	100	100	100
3. Накладні витрати, тис. грн.	стр.1 * стр.2 / 100%	12,97	122 230,9	1466771

Складено ТОВ КНП-Технологія

Собівартість враховує прямі матеріальні витрати, прямі витрати на оплату праці, інші прямі витрати та накладні загальновиробничі витрати, які раніше були віднесені до умовно-змінних та накладних витрат. Узагальнені дані приведено у таблиці 7.

Таблиця 7 – Обґрунтування собівартості товару

Статті витрат	Джерела даних	Витрати (грн.)			
		на одиницю	на місяць	на квартал	на рік
1.Умовно-змінні витрати	табл. 5	80,61	681 843,183	2 045 529,55	8 061 514,96
2. Накладні витрати	табл.6	12,97	122 230,9	366 692,7	1 466 771
3. Собівартість	стр.1+стр2	93,58	804 074,083	2 412 222,25	9 528 285,96

Складено ТОВ КНП-Технологія.

Обґрунтування рівня рентабельності товару та обґрунтування розподілу прибутку підприємства за певними фондами: фонд розвитку виробництва (ФРВ) - 50%; фонд соціального розвитку (ФСР) - 25%; преміальний фонд (ПФ) - 10%; дивіденди засновникам - 15%.

Таблиця 8 – Обґрунтування рівня рентабельності товару

Статті витрат	Джерело даних	Од.	Значення
1. Собівартість одиниці	Табл. 7	грн.	93,58
2. Обсяг виробництва в рік	Прогноз на основі розрахунків	шт.	100 000
2. Необхідний прибуток	пп.2,2+2,3+2,4+2,5+ 2,6+2,7	грн.	6 971 714,04
2.2. Засоби ФРВ	Колективна угода	грн.	3 485 857,02
2.3. Засоби ФСР	Колективна угода	грн.	1 742 928,51
2.4. Засоби ПФ	Колективна угода	грн.	697 171,404
2.5. Грошові виплати власникам підприємства	Колективна угода	грн.	1 045 757,11
2.6. Фінансовий резерв	(2.2+2.3+2.4+2.5)*0.05/0.95	грн.	366 932,318
2.7. Податок на прибуток	(2.2+2.3+2.4+2.5)*0.18	грн.	1 254 908,53
3. Необхідний рівень рентабельності продукції	п.2 / п.1*100%	%	42,25

Складено ТОВ КНП-Технологія.

Враховуючи необхідність наповнення виробничих фондів підприємства, належний рівень рентабельності продукції (послуги) обґрунтуємо вартість одиниці продукції (послуги). Зазначимо, що саме податок на додану вартість (ПДВ), який сплачується всіма суб'єктами господарської діяльності. Податкового кодексу України перетворює вартість товару (послуги) на його ціну. Величина ПДВ становить 20% доданої вартості товару (послуги) [20]. Визначимо величину ПДВ та ціни товару (послуги). Узагальнені результати в таблиці 9.

Таблиця 9 – Обґрунтування вартості та ціни товари

Статті витрат	Джерело даних	Одиниці вимірювання	Значення показників
1. Собівартість одиниці товару	табл.7	грн.	93,58
2. Необхідний рівень рентабельності продукції	табл.8	%	42,25
3. «Нормальний» питомий прибуток	п.1 * п.2 / 100%	грн.	39,54
4. Вартість виробництва одиниці продукції	п.1 + п.3	грн.	133,12
5. ПДВ	п.4*0,2	грн.	26,62
6. Відпускна ціна товару	п.4+п.5	грн.	159,74

Складено ТОВ КНП-Технологія.

Для аналізу меж зміни відпускної ціни в умовах вільного ринку необхідне проведення маркетингового дослідження на ціни продуктів-аналогів. Результати досліджень узагальнюємо в таблиці 10.

Для обґрунтування показників ефективності виробництва продукту необхідно визначити величину необхідних капіталовкладень на його виробництво. В капіталовкладеннях як сукупних витратах на виробництво враховані витрати на придбання основних фондів підприємства. Результати обґрунтування капіталовкладень узагальнимо в таблиці 11.

Таблиця 10 – Порівняльний аналіз сформованої ціни з цінами конкурентних товарів-аналогів

Види ціни	Джерело даних	Од.вим.	Показники
1. Розрахункова ціна виробництва одиниці продукції з ПДВ	Табл. 9	грн.	159,74
2. Ринкові ціни товарів-аналогів	Маркетингове дослідження ринку	грн.	
- мінімальна		грн.	63
- максимальна		грн.	290
- середня		грн.	160
3. Скоригована ціна реалізації			180

Складено ТОВ КНП-Технологія.

Таблиця 11 – Обґрунтування капіталовкладень виробництва продукції

Статті капіталовкладень	Джерело даних	Величина, грн
Прямі матеріальні витрати:		
1. Витрати сировини та матеріалів	Табл. 5.1	5 192 139,16
2. Витрати енергії	Табл. 5.1	646 259,04
3. Інші матеріальні витрати	Табл. 5.1	41 096,80
Прямі затрати на оплату праці виробничих працівників:		
1. Заробітна плата за ставками	Табл. 5.2	1 656 000
2. Премії	п.1*0,4	662 400
3. Оплата відпусток	((п.1+п.2)/355)*7	45 714,93
4. Соціальні відрахування да пенсійного фонду	Табл. 5.2	364 320
Інші прямі витрати:		
1. Витрати на послуги сторонніх підприємств	Табл. 5.4	78 000
2. Витрати на комунальні послуги	Табл. 5.1	161 700
Загальновиробничі витрати:		
1. Оплата адміністративного персоналу	Табл. 5.2	732 000
2.Витрати на основні фонди	Табл. 5.3	149 500
Всього капіталовкладень	Сума попередніх пунктів	9 729 129,93

Складено ТОВ КНП-Технологія.

Термінокупностікапіталовкладеньвизначаєтьсякількістюроківповернення капіталовкладень, який визначається за формулою:

Ток=К/Почік,років

де К – капіталовкладення у виробництво продукту, тис грн.;

П – очікуваний прибуток або середньорічна величина грошового потоку за певний період, грн.

Ток– термін окупності, для короткотермінових інвестицій період вимірюється в місяцях, для довготермінових – в роках.

Термін окупності капіталовкладень у виробництво продукту складатиме:

$$T_{ок} = \frac{9\,729\,129{,}93}{50200 * 180} = 1{,}1 \text{ роки}$$

Узагальнені обґрунтовані техніко-економічні показники (табл. 12).

Таблиця 12 – Основні техніко-економічні показники

Показники	Значення
Сировина і матеріали, тис. грн.	5 192, 14
ФОП, тис. грн.	2 913, 36
Основні фонди, тис. грн.	149, 5
Амортизація, тис. грн.	27,73
Прямі інші витрати, тис. грн.	546
Загальновиробничі витрати, тис. грн.	1 466, 77
Прибуток, тис. грн.	9 036
Собівартість продукту, грн.	93,58
Загальна собівартість, тис. грн..	9 528, 29
Ціна продукту, грн./л	514,29
Річний випуск продукції, л.	50200
Капіталовкладення, тис. грн.	9 729, 13
Рентабельність продукції, %	42,25
Рентабельність інвестицій, %	102,2
Термін окупності капіталовкладень,	1,1

Техніко-економічна оцінка застосування
наноматеріалів у рецептурах кремів

Згідно з ДСТУ 4765:2007 «Креми косметичні. Загальні вимоги» емульсійні креми — це однорідна суміш (емульсія) двох основних фаз: водної та жирової типу вода/олива, олива/вода або змішаного типу, у які можуть бути внесені біологічно активні добавки (вітаміни, настої та екстракти рослинної сировини тощо). Добове виробництво крему на підприємстві складає 1000 кг/доба. За рік підприємство виробляє 355000 кг крему. Витрати сировини на рік наведені у табл. 1

Таблиця 1 – Річні витрати сировини

№ п/п	Назва компоненту	Масовий вміст, %	Кількість речовини, кг
1	Гліцерил стеарат цитрат	2,5	8967,03
2	Цетеариловий спирт	3	10760,44
3	ВНТ	0,05	179,34
4	Диметикон	2	7173,63
5	Коко-каприлат	10	35868,14
6	Оксибензон	3	10760,44
7	Олія Ши	1	3586,81
8	Каприлік каприк	4	14347,26
9	Підготовлена вода	59,05	211801,37
10	Гліцерин	3	10760,44
11	Екстракт прополісу	3	10760,44
12	Пантенол	0,5	1793,41
13	Пропандіол	3	10760,44
14	Трегалоза	2	7173,63
15	Молочна кислота	0,3	1793,41
16	Вітамін Е	1	3586,81
17	Оптифен	0,6	2152,09
18	Інше	2	7173,63

За органолептичними та фізико-хімічними показниками мають відповідати вимогам, що наведені у таблиці 2.

Таблиця 2 – Органолептичні та фізико-хімічні показники крему

Назва показника	Характеристика і норма
Зовнішній вигляд	Однорідна маса без сторонніх домішок
Колір	Білий
Запах	Легкий горіховий запах
Масова частка води і летких речовин	60-98%
Колоїдна стабільність	Стабільний
Термостабільність	Стабільний
Водневий показник pH	5-5,5

За мікробіологічними показниками косметичний крем має відповідати вимогам, що наведені у таблиці 3.

Таблиця 3 – Мікробіологічні показники крему

Назва показника	Характеристика і норма
Кількість мезофільних аеробних і факультативно- анаеробних мікроорганізмів, КУО/г (см^3), не більше ніж	1000
Бактерії Entero bactereaceae в 1 г (см^3)	Немає
Staphylococcus aureus в 1 г (см^3)	Немає
Pseudomonas aeruginosa в 1 г (см^3)	Немає
Кількість дріжджів та пліснявих грибів, КУО/г (см^3), не більше ніж	100

ДОДАТОК В

Звіт з оцінки «ЕКОГІНТОКС» ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І.Медведя МОЗ України»

ЕКОГІНТОКС

ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО «НАУКОВИЙ ЦЕНТР ПРЕВЕНТИВНОЇ ТОКСИКОЛОГІЇ, ХАРЧОВОЇ ТА ХІМІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ІМЕНІ АКАДЕМІКА Л.І. МЕДВЕДЯ МІНІСТЕРСТВА ОХОРОНИ ЗДОРОВ'Я УКРАЇНИ» (ДП «НАУКОВИЙ ТОКСИКОЛОГІЧНИЙ ЦЕНТР ІМЕНІ АКАДЕМІКА Л.І.МЕДВЕДЯ МОЗ УКРАЇНИ»)

вул. Героїв Оборони, 6, м. Київ, 03127; тел.: +38 (044) 521 30 20 (14-12); факс: +38 (044) 526 96 43; e-mail: cab.medved@gmail.com; код ЄДРПОУ 01897914

Фрагмент науково-дослідної роботи
№0112U001133

ЗАТВЕРДЖУЮ
Заступник директора

Наталія КУРДІЛЬ
(особистий підпис) (ініціали, прізвище)

«18» липня 2022 р.

ЗВІТ

«18» липня 2022 р. Київ № 3/28-А-556-22

про виконання робіт з дослідження:
«Засіб косметичний антисептичний рідкий (РЦ 20.4-44528312-001/001-2022 до ТУ У 20.4-44528312-001:2022 «Засіб косметичний антисептичний. Технічні умови»)»

Керівник відділу наукових основ
аналізу ризику хімічних факторів,
пр. науковий співробітник, д.м.н. Андрій КАЛАШНІКОВ

Вик: Сергій СНОЗ
Тел.. 522-31-92
Договір №434 від 24.05.2022 р.

Всього аркушів 5

ДОДАТОК Г

Висновок державної санітратно-епідеміологічної експертизи

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА УКРАЇНИ З ПИТАНЬ БЕЗПЕЧНОСТІ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТІВ ТА ЗАХИСТУ СПОЖИВАЧІВ

вул. Б. Грінченка, 1, м. Київ, 01001, тел. 279-12-70, 279-75-58, факс 279-48-83,
e-mail: info@dpss.gov.ua

ЗАТВЕРДЖУЮ
Т.в.о. Голови Держпродспоживслужби
Лордкіпанідзе А.Ю.
(прізвище, ім'я, по батькові)

(підпис)

М.П.

ВИСНОВОК
державної санітарно-епідеміологічної експертизи

від "09" 11 2022 року № 12.2-18-2/7003

Найменування об'єкта експертизи ТУ У 20.4-44528312-001:2022 "Засіб косметичний антисептичний. Технічні умови"

Код за ДКПП 20.42.15, УКНД:71.100.70

Сфера застосування та реалізації об'єкта експертизи Нормативний документ на виробництво засобів косметичних антисептичних

Розробник ТОВ "НВП "КНП-ТЕХНОЛОГІЯ", Україна, 49000, Дніпропетровська обл., м. Дніпро, вул. Немировича-Данченка, буд. 32, кв. 16, код за ЄДРПОУ: 44528312
(адреса, місцезнаходження, телефон, факс, E-mail, веб-сайт, код ЄДРПОУ)

Заявник експертизи ТОВ "НВП "КНП-ТЕХНОЛОГІЯ", Україна, 49000, Дніпропетровська обл., м. Дніпро, вул. Немировича-Данченка, буд. 32, кв. 16, код за ЄДРПОУ: 44528312
(адреса, місцезнаходження, телефон, факс, E-mail, веб-сайт, код ЄДРПОУ)

За результатами державної санітарно-епідеміологічної експертизи об'єкт експертизи ТУ У 20.4-44528312-001:2022 "Засіб косметичний антисептичний. Технічні умови" відповідає вимогам діючого санітарного законодавства України і може бути погоджений (затверджений).

Висновок дійсний протягом терміну дії нормативного документу - ТУ У 20.4-44528312-001:2022 "Засіб косметичний антисептичний. Технічні умови"

При внесенні змін до нормативного документа щодо сфери застосування, умов застосування об'єкта експертизи даний висновок втрачає силу.

Комісія для проведення державної санітарно-епідеміологічної експертизи в особливо складних випадках при державному підприємстві "Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І.Медведя Міністерства охорони здоров'я України"

м. Київ, вул. Героїв Оборони, 6, тел. 044 258-47-73
(найменування, місцезнаходження , телефон, факс, e-mail, веб-сайт)

Протокол експертизи № 15/5-А-577-22 від 09.09.2022 р.
(№ протоколу, дата його затвердження)

Голова експертної комісії

(підпис) Бобильова О.О.
(ініціали та прізвище)

МП

ДОДАТОК Д

Акти дослідно-промислових випробувань та впроваджень

Затверджую
Директор ТОВ «НВП КНП-Технологія»
_____/Юрій ПИВОВАРОВ/
"08" _____ 2022 р.

Акт
дослідно-промислових (виробничих) випробувань
та впровадження

Ми, що нижче підписалися, доцент кафедри технології неорганічних речовин та екології Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет» (ДВНЗ УДХТУ) к.т.н., доц. СКИБА Маргарита та директор Юрій ПИВОВАРОВ від ТОВАРИСТВА З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ "НАУКОВО-ВИРОБНИЧЕ ПІДПРИЄМСТВО "КНП-ТЕХНОЛОГІЯ" (ТОВ «НВП КНП-Технологія»), склали цей акт, про те, що було проведено дослідно-промислові випробування та впроваджено наступні результати дисертаційної роботи СКИБИ Маргарити:

1) одержання наносистем плазмонних металів (наночастинки Ag, Au) та їх біметалічні композицій типу сплав та «ядро-оболонка» плазмовим розрядом катодного типу з прекурсорів металів при введенні стабілізуючих реагентів різних класів сполук: натуральні органічні сполуки, натуральні полімери, синтетичні полімери, неіонні поверхнево активні речовини;

2) технологічні параметри плазмохімічного одержання наносистем плазмонних металів, їх біметалічних композицій типу сплав, «ядро-оболонка» та композитів з їх застосуванням (напівпровідникових наноструктур).

Окрім вище зазначеного даним актом затверджується наступне:

– результати дисертаційної роботи увійшли до ТУ У 20.4-44528312-001:2022 "Засіб косметичний антисептичний. Технічні умови" та продукції»;

– в результаті дослідно-промислових (виробничих) випробувань та впровадження випущено дослідно-промислові партії наносистем та композитів різного складу.

Висновок: вважати, що зазначені вище результати дисертаційної роботи відпрацьовано та впроваджено у виробництво; випущено дослідно-промислові партії матеріалів (наносистеми та композити різного складу).

Від ДВНЗ УДХТУ:
_____
(Маргарита СКИБА)

Від ТОВ «НВП КНП-Технологія»
_____
(Юрій ПИВОВАРОВ)

ЗГІДНО З ОРИГІНАЛОМ
Вчений секретар
ДВНЗ УДХТУ_____ Лариса Рудкова

Затверджую
ТОВ "ПЕРЕМОГА АГРО 2000"
_____ / СТАРОДУБ Юлія /
«08» серпня 2022 р.

Акт
дослідно-промислових (виробничих) випробувань
та впровадження

Ми, що нижче підписалися, доцент кафедри технології неорганічних речовин та екології Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет» (ДВНЗ УДХТУ) к.т.н., доц. СКИБА Маргарита та власник СТАРОДУБ Юлія Сергіївна від ТОВАРИСТВА З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ "ПЕРЕМОГА АГРО 2000" (ТОВ"ПЕРЕМОГА АГРО 2000"), склали цей акт, про те, що було проведено дослідно-промислові випробування та впроваджено наступні результати дисертаційної роботи СКИБИ Маргарити:

- використання наносистем плазмонних металів (наночастинки Ag, Au) та їх біметалічні композицій типу сплав та «ядро-оболонка», одержаних плазмохімічним способом синтезу (розрядом катодного типу з прекурсорів металів з стабілізаторами різних класів сполук) як експрес методики колориметричного визначення (виявлення) присутності пестицидів (різного призначення) у агропродукції широкого переліку;
- виявлення пестицидів різних типів (межа виявлення) залежить від типу реагента-стабілізатора НЧ і становить в межах 3,0-7,0 нМ.

Висновок: вважати, що зазначені вище результати дисертаційної роботи відпрацьовано та впроваджено у виробництво.

Від ДВНЗ УДХТУ:
_____
(Маргарита СКИБА)

Від ТОВ"ПЕРЕМОГА АГРО 2000"
_____
(Юлія СТАРОДУБ)

ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ "ПЕРЕМОГА АГРО 2000" 44573318 УКРАЇНА ЖИТОМИР

ЗГІДНО З ОРИГІНАЛОМ
Вчений секретар
ДВНЗ УДХТУ_____

АКТ

Дослідно-промислових (виробничих) випробувань
зразків наносистем срібла у складі косметичної продукції

Ми, що нижче підписалися, доцент кафедри технології неорганічних речовин та екології Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет» (ДВНЗ УДХТУ) к.т.н., доц. СКИБА Маргарита та генеральний директор РЕДЬКО НАТАЛЯ від ТОВАРИСТВА З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНИСТЮ ЛАК САНТЕ (ТОВ "ЛАК САНТЕ"), склали цей акт про те що, в рамках виробництва та науково-дослідної лабораторії було виконано лабораторне відпрацювання технологічних параметрів та дослідно-промислові випробування щодо одержання косметичної продукції (Спрей для волосся з антибактеріальними властивостями) з нанометалами срібла, одержаними в результаті виконання дисертаційної роботи СКИБИ Маргарити. Під час дослідно-промислових випробувань було використано надані готові партії плазмохімічно одержаних наносистем срібла із заявленими антимікробними властивостями з відповідними документами (звіт «ЕКОГІНТОКС» ДП «НАУКОВИЙ ЦЕНТР ПРЕВЕНТИВНОЇ ТОКСИКОЛОГІЇ, ХАРЧОВОЇ ТА ХІМІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ІМЕНІ АКАДЕМІКА Л.І.МЕДВЕДЯ МОЗ України»). Економічні показники впровадження наступні: рентабельність (при плановій потужності) 13,9 %, період повернення капіталовкладень 0,5 року, річний прибуток (приблизно) 70 782 грн.

Висновок: вважати, що в рамках виробництва здійснено дослідно-промислові випробування щодо одержання партій косметичної продукції «Спрей для волосся з антибактеріальними властивостями». В рамках виробництва впроваджено серійне виробництво продукту «Спрей для волосся з антибактеріальними властивостями».

Генеральний директор ТОВ «Лак-Санте» Редько Н.В.

ЗГІДНО З ОРИГІНАЛОМ
Вчений секретар
ДВНЗ УДХТУ

«ЗАТВЕРДЖУЮ»
Директор ТОВ «ФЛЮІД МЕНЕДЖМЕНТ СІСТЕМС»
_____ Пащенко Т.Ю.
22 09 2021 р.

АКТ
ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВИХ ВИПРОБУВАНЬ

зразка - партія фотокаталізатору – метал-напівпроводникові наноструктури для фотокаталітичного очищення забруднених вод від барвників

Ми, що нижче підписалися, доцент кафедри технології неорганічних речовин та екології Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет» (ДВНЗ УДХТУ) к.т.н., доц. СКИБА Маргарита та завідувач лабораторного відділу к.х.н. МЕЛЬНИЧУК Олександр, склали цей акт, про те, що було проведено дослідження зразків водних систем від синтетичних та природніх барвників із використанням промислових зразків партії фотокаталізатора – метал-напівпроводникові наноструктури (10 кг). Концентрація фотокаталізатора 0,1 г/дм^3. Очищенню підлягали водні системи, що містили барвники (індигокармін аміно, піоктанін тощо) різної вихідної концентрації 7,5-20 мг/л із застосуванням комбінованої системи мембранної фільтрації та фотокаталізу. За результатами аналізу вміст барвників після очищення становив 0,05-0,1 мг/л, що відповідає встановленим нормам. Із застосуванням представленого фотокаталізатора оброблено 1000 м^3 стічних вод.

Висновок: вважати, що дослідний зразок - партія фотокаталізаторів – метал-напівпроводникові наноструктури, випробувано в реальних умовах функціонування виробництва і може бути рекомендовано до розширеного впровадження для очищення забруднених водних систем

Від ДВНЗ УДХТУ:
_____
(Маргарита СКИБА)

Від ТОВ «ФЛЮІД МЕНЕДЖМЕНТ СІСТЕМС»
_____
(Олександр МЕЛЬНИЧУК)

ЗГІДНО З ОРИГІНАЛОМ
Вчений секретар
ДВНЗ УДХТУ _____ Лариса Руднєва

АКТ
ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВИХ (ВИРОБНИЧИХ) ВИПРОБУВАНЬ
зразків наносистем золота та срібла у складі косметичної продукції

Ми, що нижче підписалися, доцент кафедри технології неорганічних речовин та екології Державний вищий навчальний заклад "Український державний хіміко-технологічний університет» (ДВНЗ УДХТУ) к.т.н., доц. СКИБА Маргарита та директор КАЛІНОВСЬКА КАТЕРИНА від ТОВАРИСТВА З ОБМЕЖЕНОЮ ВИДПОВИДАЛЬНИСТЮ ЛУКИ ЛУК (ТОВ "ЛУКІ ЛУК"), склали цей акт про те що, в рамках виробництва та науково-дослідної лабораторії було виконано лабораторне відпрацювання технологічних параметрів та дослідно-промислові випробування щодо одержання косметичної продукції (кремів, шампунів тощо) з нанометалами срібла та золота, одержаними в результаті виконання дисертаційної роботи СКИБИ Маргарити. Під час дослідно-промислових випробувань було використано надані готові партії плазмохімічно одержаних наносистем золота та срібла із заявленими антимікробними та антиоксидантними властивостями з відповідними документами (звіт «ЕКОГІНТОКС» ДП «НАУКОВИЙ ЦЕНТР ПРЕВЕНТИВНОЇ ТОКСИКОЛОГІЇ, ХАРЧОВОЇ ТА ХІМІЧНОЇ БЕЗПЕКИ ІМЕНІ АКАДЕМІКА Л.І.МЕДВЕДЯ МОЗ України»). За органолептичними та фізико-хімічними, мікробіологічними показниками відповідають вимогам ДСТУ 4765:2007 Креми косметичні та ін.

Висновок: вважати, що в рамках виробництва здійснено дослідно-промислові випробування щодо одержання партії косметичної продукції (кремів та ін.) з нанометалами срібла та золота. Розроблені склади та технологія можуть бути рекомендовано до впровадження та реалізації.

Директор
ТОВ ЛУКІ ЛУК»
КАЛІНОВСЬКА Катерина

ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ • УКРАЇНА • М. КИЇВ
"ЛУКІ ЛУК"
Ідентифікаційний код 38831983

ЗГІДНО З ОРИГІНАЛОМ
Вчений секретар
ДВНЗ УДХТУ

ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ
«БЕРДЯНСЬКІ КОВБАСИ»

71101, м. Бердянськ Запорізької області
Мелітопольське шосе, 82/2
Тел.: директор (06153) 2-13-60
Гол. бухгалтер (06153) 5-62-92
Факс: (06153) 2-13-59

Р/рах. 26008208453001
БФ КБ «Приватбанк», м. Бердянськ
МФО 313399, код 25480722
Інд. № 254807208222, св. №11402057
Рішення Міськ. Ради № 683 від 14.04.1998 р.

«08» 10 2018 р.

Акт дослідно-промислових (виробничих) випробувань та висновок про економічний ефект від впровадження матеріалів різного функціонального призначення

1. При виробництві продукції підприємства на лінії з одержання "Ковбаса варена" було використано наноструктуровані сорбенти на основі оксигідроксидів металів та композитні полімерні фільтри модифіковані сріблом.

Мета впровадження: підвищення якості стадії водопідготовки.

Результати досліджень наведено в таблиці.

Таблиця – Показники якості води після очищення системами очищення води різного складу

Показники	До очистки	Після очистки			Норми СанПіН 2.2.4-171-10
		Ag–AlgNa	$Zr\text{-}Al\text{-}Ag^0$	$Zr\text{-}Al\text{-}Ag^+$	
Загальне мікробне число (ЗМЧ), КУО/см^3	130	32	37	59	≥100
Загальні коліформи (ЗКФ), КУО/см^3	8,0	0	0	0	0
Марганець, мг/л	0,067	0,002	<0,002	0,002	≤ 0,05
Сухий залишок, мг/л	1324	922	897	913	≤ 1000
Ag^+ мкг/л	0	0	0,15	0,18	50
pH	7,4	7,66	7,54	7,71	6,5-8,5

ЗГІДНО З ОРИГІНАЛОМ
Вчений секретар
ДВНЗ УДХТУ

Лариса Рудкова

Застосування вищезазначених систем дозволило знизити вміст іонів металів більш ніж на 98% при очищенні води, знизити жорсткість та досягти ефективності знезараження на ≥92 %.

Розрахунковий економічний ефект складає:

– 7 000 грн. на місяць економії на заходах підготовки води;

– 50 000 грн, на місяць на відбракуванні продукції за показниками при зберіганні продукції, що визначаються якістю водопідготовки.

2. На виробництві апробовано метал-напівпровідникові наноструктури у системах фотокаталітичного розкладання залишків харчових барвників: Євро Спеціаль Мікс, Євро Колор 2, Мастермікс 10-12, "Аромадон" (експериментальні дослідно-промислові умови). За результатами дослідно-промислових випробувань вміст барвників після очищення відповідає встановленим нормам. Із застосуванням представленого функціонального матеріалу (фотокаталізатор) оброблено 3000 $м^3$ стічних вод.

3. На виробництві у лабораторії аналізу якості сировини та готової продукції впроваджено методику попереднього визначення кількості меламіну у молочних продуктах (сухе молоко) із застосування наносистем благородних металів.

Директор ТОВ «Бердянські ковбаси» О Д Бондаренко

Від ДВНЗ УДХТУ,
к.т.н. Скиба М.І.

підпис

ЗГІДНО З ОРИГІНАЛОМ
Вчений секретар
ДВНЗ УДХТУ

ТОВ «ДНІПРООЛІЯ»

49044, Дніпропетровська обл., місто Дніпро вулиця Комсомольська, будинок 6, поверх 2, код: 36726560

АКТ
ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВИХ ВИПРОБУВАНЬ

Компанія «Дніпроолія» реалізує олію соняшникову і шрот соняшниковий на українському і міжнародному ринку. Цей акт засвідчує, що в рамках ТОВ «Дніпроолія» було виконано дослідно-промислове використання наносистем для аналізу показників якості в сировині виробництва сезону 2016-2017 року та готовій продукції виробництва відповідно до запроваджених протоколів виробництва.

Результати виконаних випробувань свідчать про ефективність представлених матеріалів на різних етапах лабораторного визначення показників якості сировини і продукції, є перспективними для застосування паралельного вибіркового контролю зразків.

05.05.2018 р.

Комерційний директор Євстаф'єва О.В.

ЗГІДНО З ОРИГІНАЛОМ
Вчений секретар
ДВНЗ УДХТУ