МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
«УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ»

СКИБА МАРГАРИТА ІВАНІВНА

УДК 66.088; 544.77.051; 544.77.023.5; 546.57; 546.59

ПЛАЗМОХІМІЧНЕ ОДЕРЖАННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ МОНО- ТА БІМЕТАЛІЧНИХ НАНОСИСТЕМ СРІБЛА І ЗОЛОТА

05.17.01 – технологія неорганічних речовин
16 – хімічна інженерія та біоінженерія

РЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Дніпро – 2023

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі технології неорганічних речовин та екології Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» Міністерства освіти і науки України.

Офіційні опоненти:

доктор технічних наук, професор
Знак Зеновій Орестович,
Національний університет «Львівська політехніка», завідувач кафедри хімії і технології неорганічних речовин

доктор технічних наук, професор
Донцова Тетяна Анатоліївна,
Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», завідувач кафедри технології неорганічних речовин, водоочищення та загальної хімічної технології

доктор технічних наук, професор
Рищенко Ігор Михайлович,
Національний технічній університет «Харківський політехнічний інститут», директор Навчально-наукового інституту хімічних технологій та інженерії

Захист відбудеться «_18_» травня 2023 року о 12^{00} годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 08.078.02 при Державному вищому навчальному закладі «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою 49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8, ауд. 132.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Державного вищого навчального закладу «Український державний хіміко-технологічний університет» за адресою 49005, м. Дніпро, пр. Гагаріна, 8.

Автореферат розісланий «_14__» квітня 2023 року.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 08.078.02 Наталія МАКАРЧЕНКО

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 і завдання дослідження. 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 іоногенних/неіоногенних стабілізаторів та екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини, що максимально розширив сферу практичного використання наносистем. Як стабілізатори наночастинок використано: іоногенні стабілізатори (натрій цитрат, натрій альгінат, натрій карбоксиметилцелюлоза, неіоногенні (полівініловий спирт (ПВП), полівінілпіролідон (ПВП)), неіоногенні поверхнево-активні речовини: 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 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 патентами на корисну модель).

Результати дисертаційної роботи апробовано та впроваджено на вітчизняних підприємствах та у навчальному процесі:

– 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));

– наносистеми благородних металів (дисперсії Ag з 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);

– контроль показників якості сировини та 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);

– одержані композити (TiO_2/Me=Ag-$Au_{Нч}$) апробовані у системах фотокаталітичного розкладання лікарських та ветеринарних засобів та барвників (ТОВ «ФЛЮЇД МЕНЕДЖМЕНТ СІСТЕМС» (м. Київ), ТОВ «Бердянський м’ясокомбінат» (м. Бердянськ)).

Отримані результати можуть бути використані науковцями та інженерами-технологами, викладачами та студентами закладів вищої освіти, що спеціалізуються в галузі технології неорганічних речовин, зокрема, технології плазмохімічного синтезу, каталізаторів, наноматеріалів 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).

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, показано зв'язок з науковими програмами, планами, темами, сформульовано мету й основні задачі роботи, визначено об'єкт і предмет дослідження, наведено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, вказано особистий внесок здобувача, представлено відомості про апробацію роботи та структуру дисертації.

Перший розділ присвячено огляду літературних джерел за темою дисертації. Проаналізовано основні тенденції в наноіндустрії, сучасний стан одержання, сфери практичного застосування і комерціалізації наносистем благородних металів (Ag, Au) та їх біметалічних композицій на світовому та вітчизняному ринках наноматеріалів. Здійснено критичний аналіз наявних технологій одержання наносистем. Показано перспективність застосування плазмово-рідинного методу синтезу наносистем та особливий вплив конфігурацій формування плазмового розряду на одержання наносистем, їх характеристики та властивості. Аналіз літератури показав практично повну відсутність систематичних досліджень плазморідинного одержання наносистем моно- та біметалічних металів (Ag, Au) із характеризацією функціональних властивостей. Виконаний аналіз літературних даних дозволив сформулювати наукову проблему, визначити мету роботи та завдання досліджень.

У **другому розділі** представлено характеристику вихідних реагентів та матеріалів, наведено методики синтезу наносистем та дослідження їх властивостей. Аналіз формування та характеристику (розміру та форми) одержаних НЧ здійснювали методом абсорбційної спектроскопії в УФ- та видимій областях за допомогою UV-5800PC, у комплексі з потенціометричним аналізом із застосуванням срібного іон-селективного електроду "ЭЛИС-131Ag". Функцію розподілу частинок за розмірами (середній гідродинамічний діаметр) вивчали методом динамічного розсіювання світла із використанням спектрометра Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., Велика Британія) (ISO 22412). Дзета-потенціал наночастинок у розчині (властивості поверхні) вимірювали методом електрофоретичного розсіювання світла, з використанням приладів Zeta Sizer Nano S, Zeta Sizer Nano ZS (Malvern) (ISO 13099-2). Розмір, форму та самоорганізацію наночастинок у наносистемах досліджували методами просвічуючої (ПЕМ) та скануючої (СЕМ) електронної мікроскопії за допомогою: скануючого електронного мікроскопу JEOL JSM-6510 LV (Леман, Франція) з енергодисперсійним аналізатором для хімічного аналізу зразків; растровому мікроскопі РЭМ 106И, SELMI (Україна). Рентгенофазовий аналіз виконувався на дифрактометрі ДРОН-2. Хімічний склад одержуваних наноматеріалів визначали із

використанням аналізатора EXPERT 3L (Україна). Компонентний склад та ідентифікацію основних класів сполук стабілізаторів з категорії рослинної сировини (екстрактів) та продукти фотокаталітичного розкладання органічних сполук різної природи досліджено методом рідинної хромато-мас-спектрометрії (РХ-МС) та високоефективної рідинної хроматографії з діодно-матричною детекцією (ВЕРХ-ДМД). Описано методики визначення антиоксидантної, антимікробної, (фото)каталітичної та інших активностей одержаних наносистем. Антимікробну активність систем досліджували із використанням стандартних методів: серійних розведень та дифузії в агар на різних тест-штамах мікроорганізмів (контрольні зразки у науково-дослідному центрі біобезпеки та екологічного контролю ресурсів АПК «Biosafety-Center» та «ЕКОГІНТОКС» ДП «Науковий центр превентивної токсикології, харчової та хімічної безпеки імені академіка Л.І. Медведя МОЗ України». Квантово-хімічні розрахунки проводились з використанням ліцензійних програмних пакетів HyperChem Professional 8.0, GaussView 6. Моделювання властивостей біметалічних наночастинок здійснювали із застосуванням програми MNPBEM MATLAB. Математичну обробку результатів експериментальних досліджень здійснювали із застосуванням програмних модулів STATISTICA 10, MS Excel.

У третьому розділі представлено результати досліджень плазмохімічного одержання наносистем срібла та характеристика їх фізико-хімічних властивостей.

Як відомо, характерною ознакою наночастинок благородних металів є формування смуг локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР) металу у спектрах поглинання. Характеристики ЛППР корелюють з розмірними та морфологічними параметрами наночастинок (НЧ). Аналіз зміни смуги ЛППР (інтенсивність, напівширина – ширина на напіввисоті, положення максимуму) дозволяє швидко відстежити зміни у системі наночастинок металів та аналізувати пов’язані з ними процеси: ріст НЧ, збільшення моно/полідисперсності, агрегація тощо. Тому оптична спектроскопія була одним з основних методів дослідження стану та характеристик наносистем (нанодисперсій металів) на всіх етапах виконання роботи. Відповідно до вимог міжнародного стандарту ISO/TS 20660 «Специфікація характеристик і методів вимірювання наночастинок срібла» до основних параметрів характеризації нанодисперсій срібла відносяться: ЛППР, середній розмір наночастинок, розподілення за розміром, індекс полідисперсності, форма, дзета-потенціал. Тому в роботі використовуються вищезазначені показники характеризації наночастинок срібла як прогностичні та порівняльні параметри ефективності та керованості плазмохімічного синтезу.

Досліджено основні закономірності та вплив умов проведення відновлення іонів срібла в умовах дії надрідинного плазмового розряду на формування металевих нанодисперсій срібла, а також на характеристики отримуваних наночастинок. Для встановлення закономірностей плазмохімічного формування монометалічних наносистем срібла у водному середовищі надрідинним плазмовим розрядом анодного типу із застосуванням комплексного аналізу були досліджені перетворення у двох видах систем: перша – «*водний розчин прекурсору (Ag^+)+ стабілізатор (СТАБ)»*, друга – *«водний розчин прекурсору (Ag^+)/відсутність СТАБ*».

Вибір стабілізаторів для отримання нанодисперсій металів здійснювали з низки іоногенних та неіоногенних стабілізаторів та продуктів перероблення рослинної сировини. Як стабілізатори наночастинок було використано: 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); продукти перероблення рослинної сировини (відходи): виноград (*Vitis)*, апельсин (*Citrus*), персик *(Prunus persica*), слива *(Prunus domestica*), яблуко *(Rosaceae*), банан *(Musaceae*).

Результати досліджень із застосуванням сучасних фізико-хімічних методів аналізу (спектрофотометрія, скануюча та просвічуюча мікроскопія, динамічне світлорозсіювання, елементний аналіз) дозволили встановити наступні закономірності для систем: «*(Ag^+) + стабілізатор (СТАБ)*» та «*(Ag^+)/відсутність СТАБ*» (рис.1–рис.3): 1) для різних часових інтервалів плазмової обробки результатом дії надрідинного розряду анодного типу на системи обох типів «*(Ag^+)+(СТАБ) та (Ag^+)/відсутність СТАБ*» є формування дисперсій наночастинок срібла, в яких метал знаходиться в нанорозмірному металічному стані і характеризується вираженими максимумами поглинання ЛППР $\lambda_{макс}$=380–440 нм, що вказує на сферичну форму одержаних НЧ; 2) за кінетичними кривими інтенсивності максимуму поглинання спектрів з урахуванням кінетики зміни рівноважної концентрації Ag^+ при різних початкових концентраціях спостерігається типова стадійність процесів зародження та росту наночастинок срібла в умовах гомогенної нуклеації.

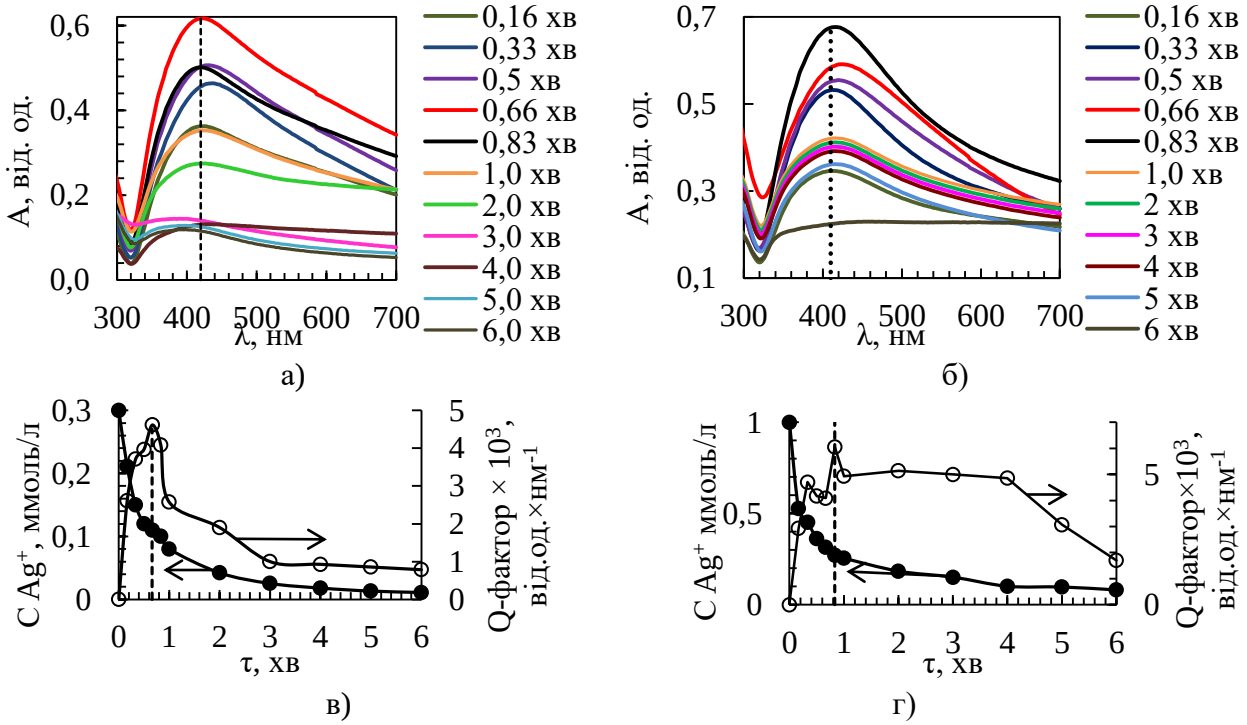


Рисунок 1 – Спектри дисперсій наночастинок срібла (а, б), кінетичні криві відновлення іонів срібла та монодисперсності (Q-фактор) (в, г) при дії плазмового розряду на *«(Ag^+)/без (СТАБ)»* за різних початкових концентрацій C_{Ag+} 0,3 ммоль/л (а, в), C_{Ag+} 1,0 ммоль/л (б, г)

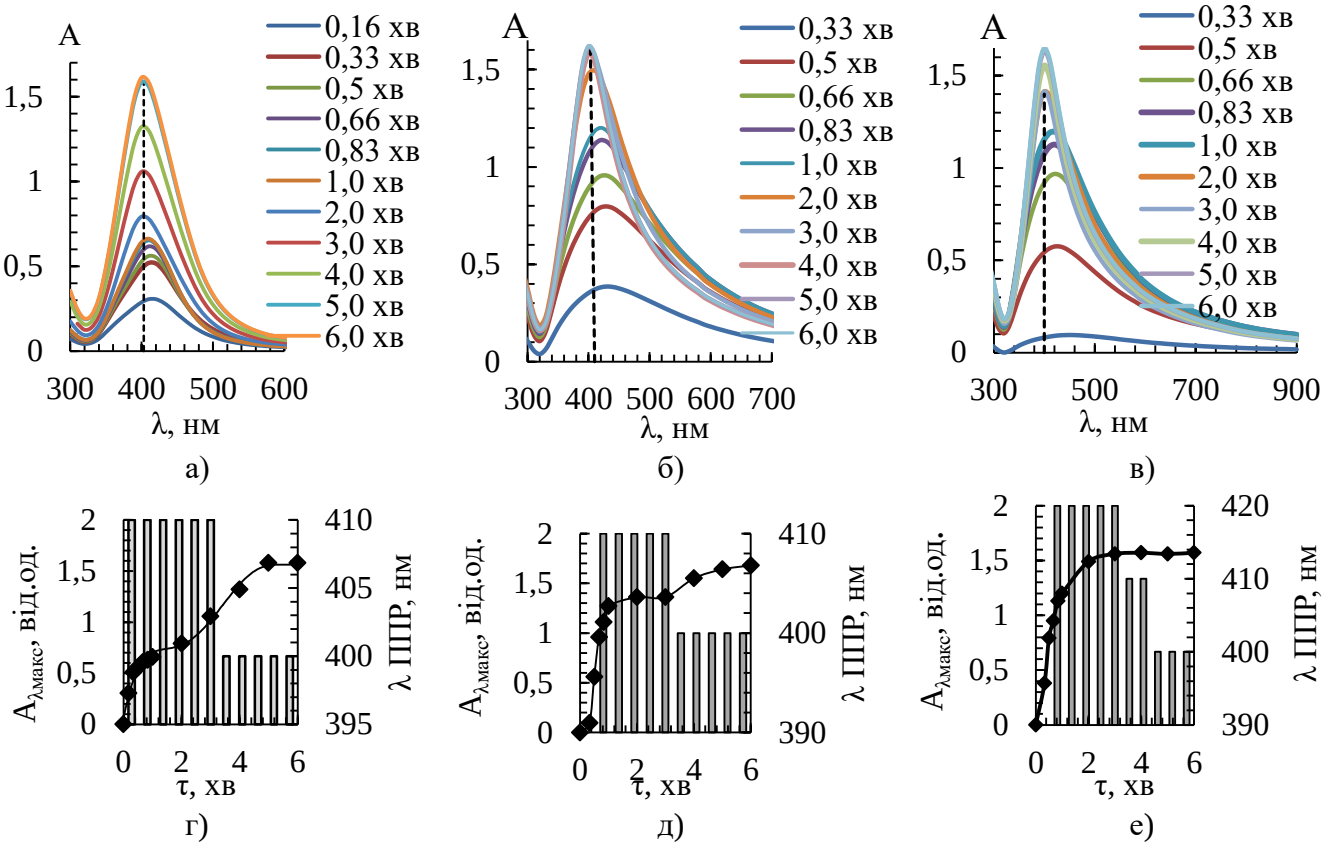


Рисунок 2 – Спектри дисперсій наночастинок срібла (а–в) та зміна положення і інтенсивності максимуму поглинання спектрів (г–е) залежно від тривалості дії плазмового розряду на *«(Ag^+)+(СТАБ – натрій цитрат)»* при C_{Ag+} 0,3 ммоль/л і різному співвідношенні X=[Ag^+]/[*СТАБ* – натрій цитрат]: X=[1]:[0,5] (а, г); X=[1]:[1] (б, д); X=[1]:[2] (в, е)

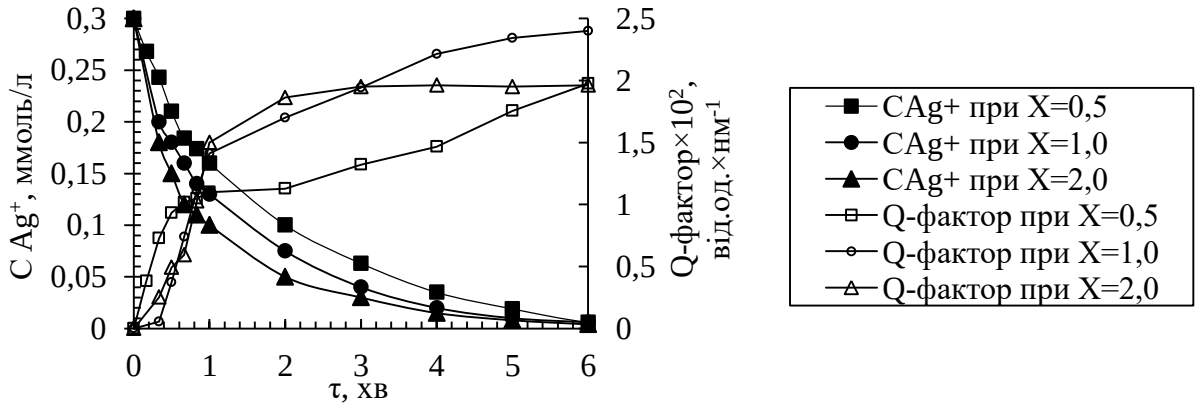


Рисунок 3 – Кінетичні криві відновлення іонів срібла та монодисперсності (Q-фактор) дії дією плазмового розряду на *«(Ag^+)+ (СТАБ – натрій цитрат)»* при C_{Ag^+} 0,3 ммоль/л і мольному співвідношенні X=[Ag^+]/[*СТАБ – натрій цитрат*]: X=[1]:[0,5] (а, г); X=[1]:[1] (б, д); X=[1]:[2] (в, е)

Враховуючи останнє було здійснено комплекс теоретичних та експериментальних досліджень основних стадій плазмохімічного формування наночастинок і встановлені основні фізико-хімічні процеси та закономірності утворення наночастинок срібла з різних типів оброблюваних систем: *«(Ag^+) + стабілізатор (СТАБ)»* та *«(Ag^+)/відсутність СТАБ»*.

В обох видах досліджуваних систем формування наночастинок срібла відбувається за умови гомогенної нуклеації, є складним і багатостадійним процесом, що супроводжується фазовими перетвореннями в системах. У відповідних системах, як правило, виділяють наступні основні стадії такого процесу: нуклеація (хімічне відновлення іонів металу до атомів, яке супроводжується формуванням нестабільних поліатомних кластерів та/або іонів; утворення зародків частинок) та автокаталітичний ріст утворених зародків. За різними оцінками утворення стабільних кластерів Ag_n (n=4–13), можна вважати проміжними у процесі нуклеації за різних механізмів гомогенного зародження металевих частинок. Проте слід зазначити, що наразі, дослідження стадії кластероутворення є складним з точки зору інструментальних досліджень.

Тому, із застосуванням квантово-хімічного моделювання було виконано теоретичну оцінку термодинамічних параметрів можливих реакцій утворення стабільних кластерів Ag_n як прототипів нуклеації наночастинок срібла. Встановлено, що при обох досліджуваних механізмах за відсутності стабілізатора та із [СТАБ] (на прикладі натрій цитрату): за класичним (асоціація атомів Ag^0), так за ступеневим (приєднання катіона до незарядженого кластера Ag_n^0) термодинамічно можливим є формування стабільних кластерів різної структури Ag_n (n=2-4) (ΔG^0= –385 ÷ –150 кДж/моль). Порівняння значень ΔG^0 для аналогічних стадій утворення кластерів при двох різних механізмах вказує на вищу термодинамічну ймовірність асоціації незарядженого кластера Ag_n^0 з катіоном срібла (з послідуючим відновленням катіона Ag_n^+).

На ряду з типовістю загального процесу формування НЧ встановлено виражену відмінність характеристик дисперсій наночастинок (розмір, дисперсність, стабільність) для двох різних оброблюваних розрядом плазми середовищ: «*(Ag^+)+(СТАБ)/без СТАБ*» при подальшому їх рості, що обумовлені фактором присутності/відсутності стабілізатора в оброблюваній системі:

– нестабілізовані наносистем *«(Ag^+)/відсутність СТАБ*» характеризується наступними встановленими закономірностями (рис. 1, рис. 4): плазмохімічна обробка до τ=5 сек обумовлює формування наносистем з середнім розміром НЧ d ~2-12 нм ($d_{ср}$~5 нм) (рис. 4 а) та показником ІПД=0,2–0,25 (ІПД монодисперсних систем ≤ 0,3), що характеризує монодисперсний склад дисперсії наночастинок з відповідними піками ЛППР λ=292–302 нм; збільшення тривалості синтезу до умовно «критичного» часу ($\tau_{кр}$=0,8–1,0 хв) обумовлює їх подальший некерований ріст з утворенням наночастинок з $d_{ср}$=30–60 нм (при максимальній оптичній густині (рис. 1 в, г), залежно від вихідної концентрації Ag^+), широким розподіленням за розміром ІПД=0,28–0,35 і відповідними піками ЛППР λ=400–420 (рис. 1, рис. 4 б); збільшення тривалості синтезу понад 1–2 хв характеризується вираженою подальшою швидкою агрегацією НЧ до $d_{ср}$=105–131 нм (рис. 1, рис. 3 в) з відповідним розширенням ширини піків (вираженим зменшенням монодисперсності (Q-фактор) (рис. 1 в, г), формуванням плеча в довгохвильовій зоні (рис. 1 а, б), можливим формуванням структур оксидної плівки на поверхні НЧ срібла, що обумовлено факторами нестабільності частинок (дзета-потенціал –13,8 ÷ –14,0 мВ) в системі без *СТАБ* та значеннями pH середовища (pH=2,5–2,3 вже через 0,16 хв плазмового синтезу);

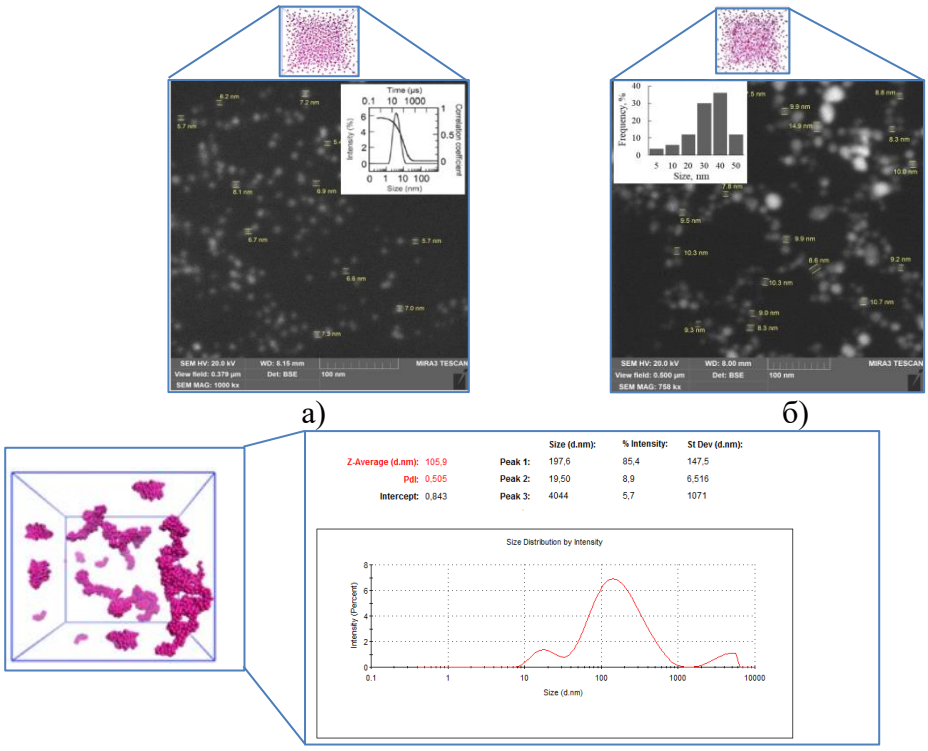
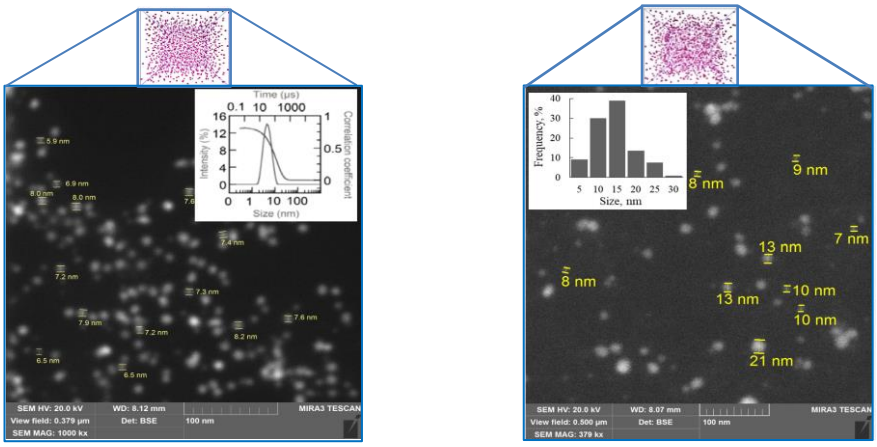


Рисунок 4 – Кінетика розмірних характеристик наночастинок срібла при дії розряду плазми на розчин *«(Ag^+)+без СТАБ»* Ag^+= 0,3 ммоль/л: (а) d ~2–12 нм ($d_{ср}$~6 нм), ІПД=0,2 – 0,25; (б) $d_{ср}$~32 нм, ІПД = 0,28–0,35; (в) $d_{ср}$~105 нм, ІПД=0,5

– стабілізовані наносистеми *«(Ag^+)/СТАБ»* (на прикладі *СТАБ – натрій цитрат*) характеризується наступними встановленими закономірностями (рис. 2, рис. 5 б): плазмохімічна обробка до 5 сек обумовлює формування наносистем з близьким розмірними характеристиками НЧ до нестабілізованих наносистем, d~2–12 нм ($d_{ср}$~7 нм), проте з нижчим показником полідисперсності ІПД=0,05–0,25 та відповідними піками ЛППР λ=298–308 нм, що обумовлено присутністю в оброблюваній системі *СТАБ*; подібно нестабілізованим наносистемам, збільшення тривалості синтезу до умовно «критичного» часу синтезу ($\tau_{кр}$=0,8–1,0 хв) обумовлює їх подальший ріст та утворення стабільних наночастинок з середнім розміром НЧ $d_{ср}$=15–35 нм (залежно від вихідної концентрації Ag^+=0,3–3,0 ммоль/л), індексом полідисперсності ІПД=0,21–0,56 (помірна дисперсність) з відповідними піками ЛППР λ=410–415 нм (рис. 2); збільшення тривалості синтезу до 5–7 хв забезпечує остаточне формування стабілізованих наносистем (рис. 3).

Порівняння кінетичних даних одержання наносрібла для двох різних типів систем *«(Ag^+)+(СТАБ)»* та *«(Ag^+)+без СТАБ»* (рис. 4, рис. 5) за комплексним аналізом взаємозв'язку між оптичними властивостями наночастинок срібла (смуги ЛППР, поглинання, ширина на піввисоті) з їх характеристиками (середнім розміром, розподілом НЧ за розмірами, ІПД) та одночасним урахуванням закономірностей зміни рівноважної концентрації Ag^+ в оброблюваних системах дозволило зробити ряд висновків щодо закономірностей формування та чинників, що впливають на фізико-хімічні характеристики наночастинок:

1) встановлено, що для обох наносистем кінетичні криві утворення наночастинок представлені як функція показника оптичної густини в максимумі поглинання (представленою показником монодисперсності, з урахуванням ширини піка на піввисоті) (рис. 4 а, рис. 5 а) має екстремальний характер з проходженням умовно «критичного часу ($\tau_{кр}$)» формування НЧ та різними типами змін розмірних характеристик після його проходження: для систем *«(Ag^+)+(СТАБ)»* характерним є стабільне положення чи зсув піка в короткохвильову зону (при сталих значеннях інтенсивності максимуму поглинання ЛППР), що обумовлені зміною характеристик та процесів формування НЧС – зменшення розміру форми/НЧ, стабілізація залежно від типу стабілізатора (рис. 2, рис. 5 (а); для систем *«Ag^+/без СТАБ»* – відсутність зсуву/чи зсув піка в довгохвильову зону при збільшенні початкової концентрації Ag^+ із обов'язковим екстремальним зниженням інтенсивності поглинання, що обумовлені переважно агрегацією нестабілізованих наночастинок (рис. 1, рис. 4 а);

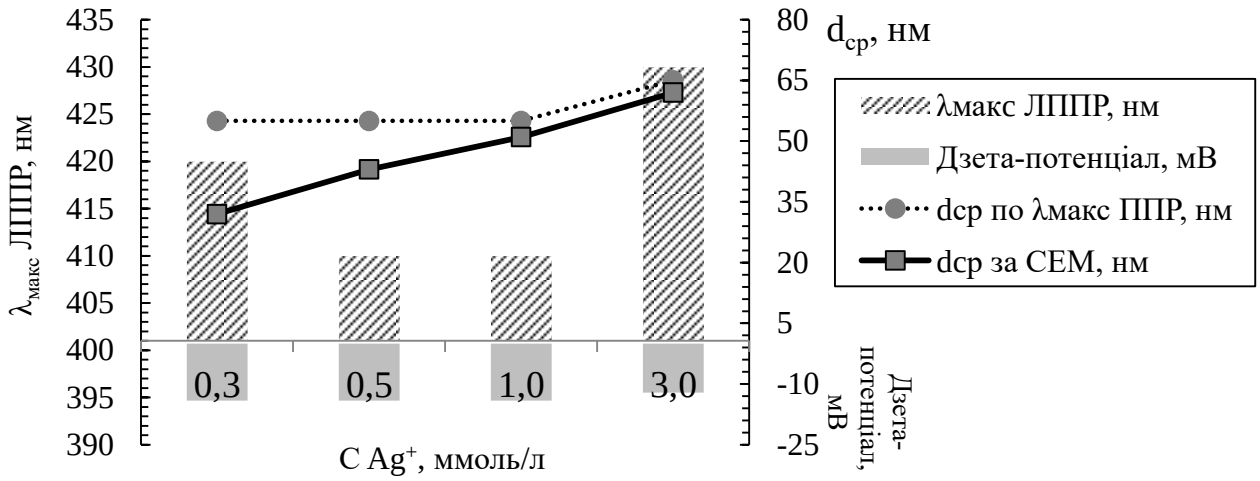


а) б)

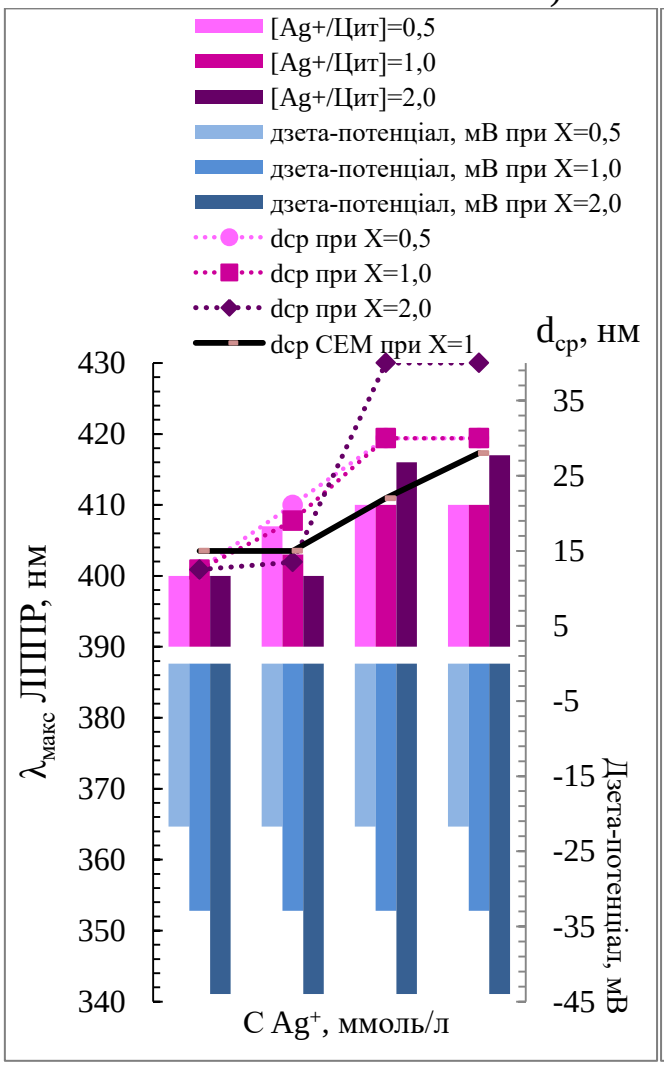
Рисунок 5 – Кінетика розмірних характеристик наночастинок срібла при дії розряду плазми на розчин *«(Ag^+)+СТАБ* – натрій *цитрат»* Ag^+ = 0,3 ммоль/л: (а) d~2–12 нм ($d_{ср}$~7 нм), ІПД=0,2–0,25; (б) d~5–30 нм ($d_{ср}$~15 нм), ІПД=0,21

2) за кінетичними кривими рівноважної концентрації Ag^+ плазмохімічно оброблених систем, встановлено, що реагенти з ряду досліджуваних іоногенних/неіоногенних стабілізаторів, 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);

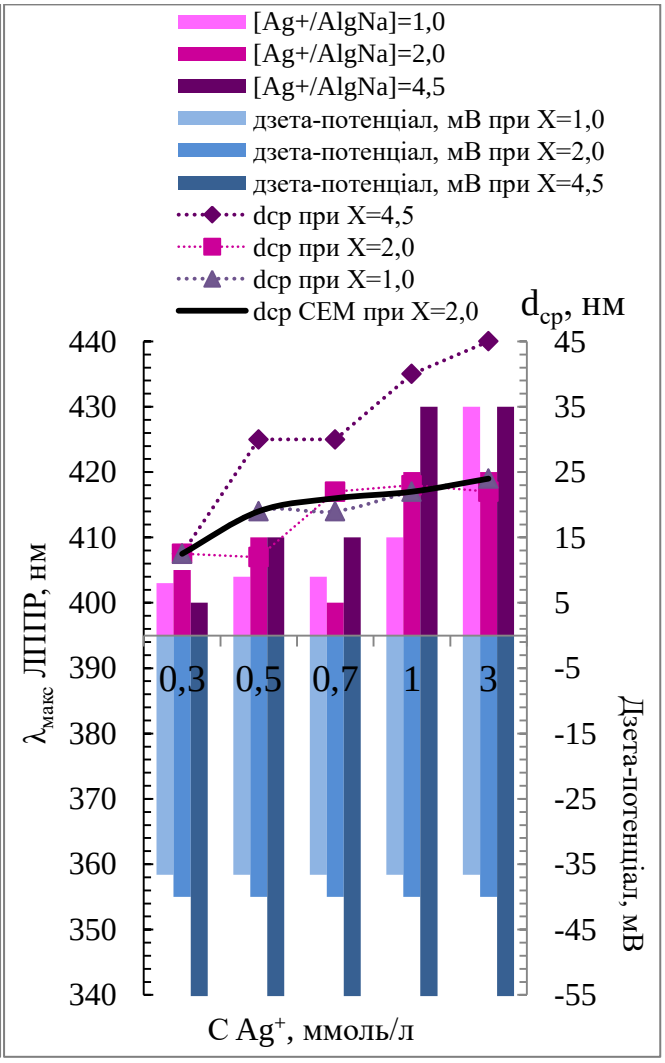
3) на основі узагальнення результатів дослідження розмірних характеристик дисперсій різними методами (ПЕМ/СЕМ-мікроскопії та методу ДСР) встановлено, що застосування різних типів стабілізаторів (з ряду іоногених/неіоногених стабілізаторів та продуктів перероблення рослинної сировини), варіювання вихідної концентрації Ag^+ в діапазоні 0,3–3,0 ммоль/л та застосування різної тривалості плазмохімічної обробки (0,13–5,0 хв) дозволяє контролювати фізико-хімічні характеристики утворюваних дисперсій наночастинок (середній розмір НЧ в межах $d_{ср}$=7,0–100,0 нм, ІПД= 0,2–0,56) з формуванням стабільних наносистем (дзета-потенціал = –28–55 мВ) по завершенню синтезу (рис. 6).



а)



б)



в)

Рисунок 6 – Положення $\lambda_{макс}$ЛППР, середній розмір наночастинок та значення дзета-потенціалу плазмохімічно одержаних дисперсій наночастинок срібла одержаних без *СТАБ* (а) та за використання різних типів стабілізаторів: *СТАБ* – натрій цитрат (б), *СТАБ* – натрій альгінат (в)

В результаті дослідження застосування при плазмохімічному синтезі наносистем широкого переліку стабілізаторів з двох виділених груп іоногенних/неіоногенних стабілізаторів та продуктів перероблення рослинної сировини встановлено, що критеріальні параметри, які впливають на формування, стабілізацію та фізико-хімічні характеристики наночастинок металів відрізняються між цими групами, але є близькими в межах виділених груп.

Для обох досліджуваних груп стабілізаторів за допомогою комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу та використанні методу планування експерименту встановлено параметри, що чинять найбільший вплив для одержання стабільних дисперсій наночастинок з керованими фізико-хімічними характеристиками.

Для групи іоногенних/неіоногенних стабілізаторів з низки сполук (полівініловий спирт (ПВС), полівінілпіролідон (ПВП)), неіоногенних поверхнево-активних речовин: полісорбатів Tween-80, Tween-20, трет-октилфеніловий ефір поліетиленгліколю Trixton-100) встановленими є наступні спільні критеріальні фактори, значущість яких знижується в ряду: «*концентрація прекурсору*» > «*співвідношення* $X=[Ag^+]/[СТАБ]$*»*> «*тривалість плазмової обробки* ($\tau_{обр}$ *КНП)*».

Для групи стабілізаторів з ряду екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини досліджено широкий перелік відходів агропромислового сектору, а саме продукти перероблення: винограду (*Vitis*), апельсину (*Citrus*), персику (*Prunus persica*), сливу (*Prunus domestica*).

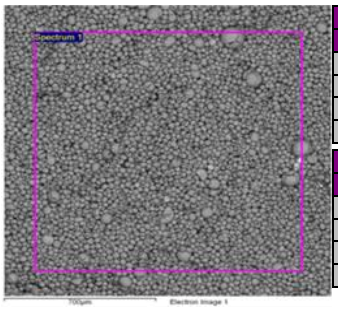
Попередніми дослідженнями на підставі квантово-хімічних розрахунків, моделювання значень індексів розчинності основних представників групи поліфенольних сполук та експериментальних досліджень компонентного складу екстрактів рослинної сировини після плазмохімічної обробки запропоновано використання показників 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*».

Ґрунтуючись на встановлених вище кореляціях та технологічно доцільних умовах синтезу, одержано наносистеми з різними типами стабілізаторів з контрольованими фізико-хімічними характеристиками. Показники одержаних наносистем наведена в табл. 1.

Таблиця 1 – Характеристика плазмохімічно одержаних дисперсій наночастинок срібла

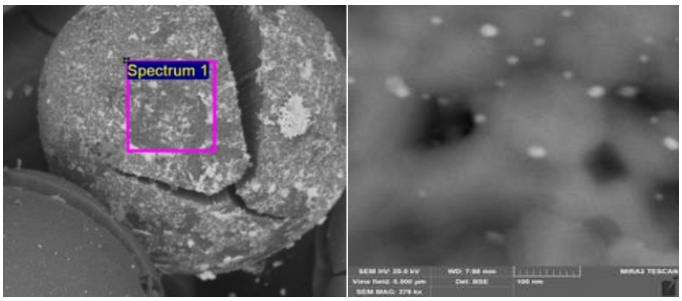
Стабілізатор	ЛППР $\lambda_{макс}$, нм	$d_{ср\ метод}$ ДСР (ІПД), нм	$d_{ср\ метод}$ СЕМ ПЕМ, нм	дзета-потенціал, мВ	pH
Іоногенні/неіоногенні стабілізатори					
–	404–436	40,0÷90,5/ 107÷131 (0,2–0,5)	30,0÷70,0 ±5,0	–14,8 ÷ –13,0	2,5–3,0
Натрій цитрат	400–417	14,0÷32,0 (0,22–0,56)	15,0-28,0 ±3,8	–32,0 ÷ –44,8	9,0–11,0
Натрій альгінат	400–420	13,0÷23,0 (0,25–0,37)	11,0-22,0 ±2,5	–36,6 ÷ –55,17	2,7–3,2
Натрій карбоксиметил-целюлоза	410–425	25,0÷42,0 (0,23–0,51)	22,0-32,0 ±2,1	–31,9 ÷ –56,9	2,3–3,2
Полівініловий спирт	400–408	25,1÷61,0 (0,25–0,7)	10,0÷25,0 ±2,3	– 31,0÷ –54,7	2,28–3,0
Полівініл піролідон	400–405	40,0÷60,0 (0,25–0,7)	10,0÷12,0 ±3,3	– 22,0÷ –25,7	2,1–3,5
Полісорбати (Tween-80, Tween 20; Trixton-100)	380–402	35,0÷52,0 (0,28–0,68)	9,0÷11,5 ±3,8	– 26,0÷ –35,7	2,1–3,2
Продукти перероблення рослинної сировини					
Виноград (*Vitis)* Апельсин (*Citrus)* Персик *(Prunus persica)* Слива *(Prunus domestica)*	414–425	58÷85 68÷92 78÷110 85÷130	20,0–29,1 25,0–38,0 32,0–53,0 43,0–61,0	–28,0 –23,5 –19,0÷ –22,0	2,5–1,9

Здійснено дослідження одержаного композитного матеріалу – модифікованого наносріблом титан (IV) оксиду. Результати досліджень із застосуванням сучасних фізико-хімічних методів аналізу (скануюча мікроскопія, рентгенофазовий, елементний аналіз тощо) свідчать, що в результаті дії надрідинного розряду на систему складу *«водний розчин прекурсору (Ag^+)+СТАБ)/TiO_2»* є формування наностуктури складу $TiO_2/Ag_{НЧ}$, що представлена імпергованими НЧ на поверхні комерційних зразків титан (IV) оксиду (рис. 7). Результати досліджень свідчать, що в одержаному композиті НЧС розташовані на поверхні модифікованого титан (IV) оксиду несуцільною структурою.



Spectrum1	
Елемент	wt.%
O	35,08
Ti	62,22
Ag	2,0
Загальний	100,00

Spectrum 1	
Елемент	wt.%
O	36,1
T	62,2
Ag	1,7
Загальний	100,00



а) б)

Рисунок 7 – Енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія (а), зображення СЕМ зразка плазмохімічно одержаного композиту складу $TiO_2/Ag_{НЧ}$ (б)

При цьому, розмір НЧ на поверхні титан (IV) оксиду становить $d_{ср}$=10-32 нм і є близьким до тих, що характерно відповідним плазмохімічно одержаним системам Ag з різними типами стабілізаторів *[Me^+/СТАБ]*. Одержані композити зберігають оптичні властивості метала-модифікатора – мають типову смугу поглинання у видимому діапазоні при λ= 420–424 нм, що відповідає смузі ЛППР НЧ срібла. Встановлено, що введення металу-допанту в кількості 1–2 мас.% забезпечує передумови підвищення фотокаталітичної активності – зменшення ширини забороненої зони композиту з 3,0–3,5 еВ (для рутилу/анатазу) до 2,6–2,7 еВ, і не залежить від типу стабілізатора та розміру утворюваних НЧ.

У четвертому розділі представлено представлено результати досліджень плазмохімічного одержання наносистем золота та досліджень їх фізико-хімічних властивостей.

Досліджено основні закономірності та вплив умов проведення відновлення іонів золота в умовах дії надрідинного плазмового розряду на формування та характеристики наносистем золота – дисперсій наночастинок золота. Подібно методології досліджень наносистем срібла для встановлення закономірностей плазмохімічного формування монометалічних наносистем золота були досліджені перетворення у двох видах систем: перша – «*(Au^{3+}) + стабілізатор (СТАБ)*», друга – *«(Au^{3+})/відсутність СТАБ*». Як реагенти-стабілізатори наночастинок також були використані іоногенні/неіоногенні стабілізатори та продукти перероблення рослинної сировини: виноград (*Vitis*), апельсин (*Citrus*), яблуко (*Rosaceae*), банан (*Musaceae*). Проведений аналіз комплексу досліджень основних стадій формування наносистем оброблюваних середовищ обох типів «*(Au^{3+})+(СТАБ)/відсутність СТАБ*» дозволив зробити висновок, що загальні закономірності формування дисперсій наночастинок золота в умовах обробки розрядом плазми узгоджуються з тими, що встановлено для наносистем срібла. Одержання нестабілізованих наносистем «*(Au^{3+})/відсутність СТАБ*» характеризується наступними встановленими закономірностями (рис. 8): 1) для різних часових інтервалів дії надрідинного розряду результатом є формування нанодисперсій золота, в яких метал знаходиться в нанорозмірному металічному стані з максимумами поглинання в діапазоні λ=530–550 нм, що вказує на сферичну форму утворених НЧ (рис. 8 а, б); 2) за кінетичними кривими інтенсивності максимуму поглинання спектрів та його положення спостерігається типова для наносистем металів стадійність процесів зародження та росту наночастинок в умовах гомогенної нуклеації (рис. 8 в).

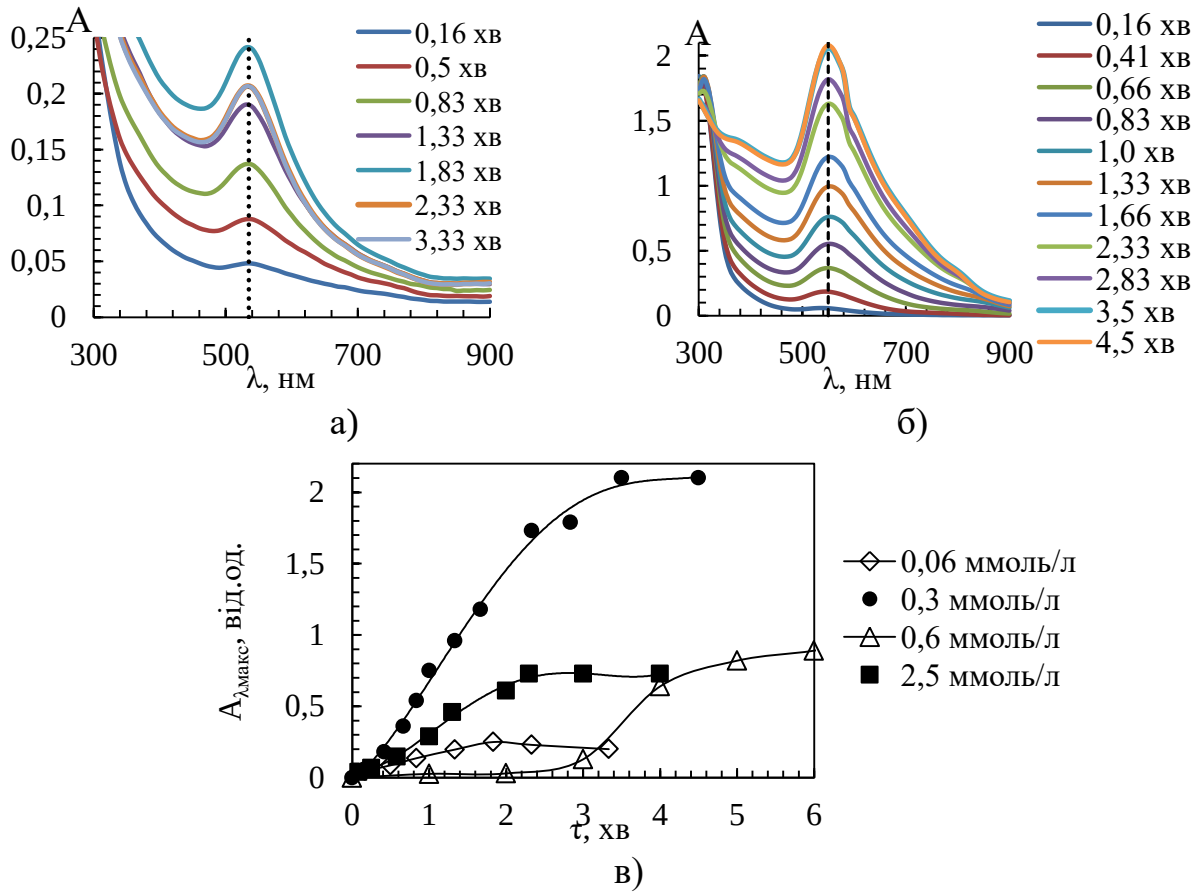


Рисунок 8 – Кінетика спектрів дисперсій наночастинок золота під дією плазмового розряду при різній початковій концентрації C_{Au}^{3+} 0,06 ммоль/л (а), 0,6 ммоль/л (б) та узагальнення кінетики максимуму оптичної густини за різних початкових концентраціях C_{Au}^{3+} для *«(Au^{3+})+відсутність (СТАБ)»* (в)

Плазмохімічна обробка до ~5 сек обумовлює формування дисперсій наночастинок золота з середнім розміром НЧ $d_{ср}$ ~2–10 нм, показником ІПД=0,2–0,3, що характеризує монодисперсний склад наночастинок у середовищі (рис. 9 а).

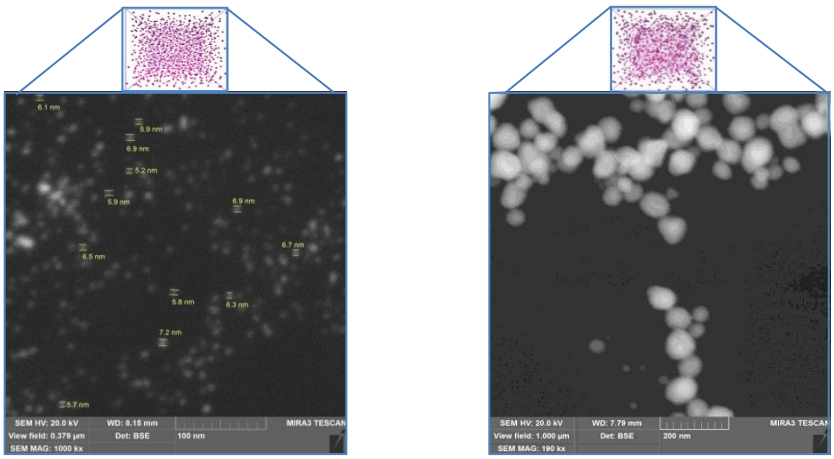
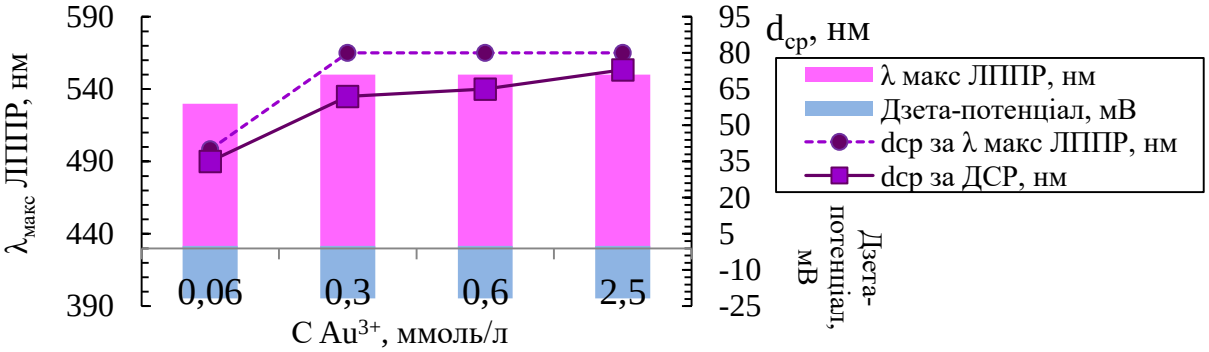
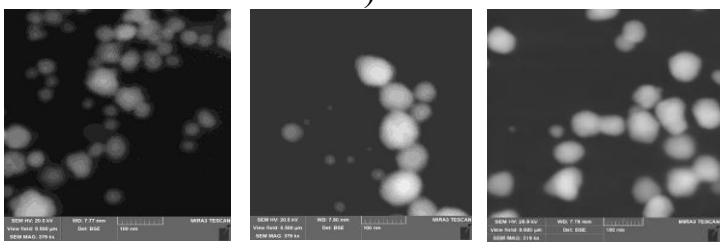


Рисунок 9 – Кінетика розмірних характеристик наночастинок золота при дії розряду плазми на розчин *«(Au^{3+})/без СТАБ»*: (а) d~2–10 нм ($d_{ср}$~6–7 нм), ІПД=0,2–0,3; (б) $d_{ср}$~35–73 нм, ІПД=0,41–0,61

Подібно закономірностям, одержаним для наносистем срібла в досліджуваних наносистемах золота ступінь утворення наночастинок (як функція змін інтенсивності поглинання ЛППР) має екстремальний характер з проходженням критичного часу ($\tau_{кр}$) формування НЧ. На відміну від наносистем срібла подальше збільшення тривалості синтезу до 3–6 хв. обумовлює їх подальший ріст з утворенням умовно стабільних агрегатів ~$d_{ср}$=35–73 нм (ІПД=0,41–0,65) (рис. 9 (б), рис. 10) без стрімкої агрегації, що спостерігалось для наносистем срібла. Також, на відміну від наносистем срібла, плазмохімічно одержані наносистеми золота, синтезовані без стабілізатора, агрегативно стійкі до 48 год зі значенням дзета-потенціалу –18,8 ÷ –20,0 мВ.



а)



б)

Рисунок 10 – Положення максимуму $\lambda_{макс}$ЛППР, середній розмір наночастинок та значення дзета-потенціалу (а) дисперсій наночастинок золота одержаних під дією плазмової обробки без *СТАБ* та типові зображення СЕМ дисперсій НЧ (б)

Одержання стабілізованих наносистем характеризується наступними встановленими закономірностями: для різних часових інтервалів дії надрідинного розряду результатом є формування нанодисперсій золота, в яких метал знаходиться в нанорозмірному металічному стані з вираженими максимумами поглинання в діапазоні $\lambda_{макс}$=520–630 нм залежно від вихідної концентрації Au^{3+}, що вказує на сферичну форму утворених НЧ (рис. 11). Подібно закономірностям, одержаним для наносистем срібла в досліджуваних наносистемах ступінь утворення наночастинок (як функція змін інтенсивності поглинання ЛППР) має екстремальний характер з проходженням критичного часу ($\tau_{кр}$) формування НЧ з наступними типами змін залежно від типу стабілізатора: стабільним станом чи зсувом піка в короткохвильову зону (без змін інтенсивності поглинання) (рис. 11), що обумовлені зміною характеристик та процесів формування НЧС – зменшення розміру, форми НЧ, стабілізація; в результаті синтезу протягом 5–7 хв відбувається остаточне формування та стабілізація наносистем із середнім розміром утворених НЧ $d_{ср}$=10–65 нм (ІПД=0,21–0,46).

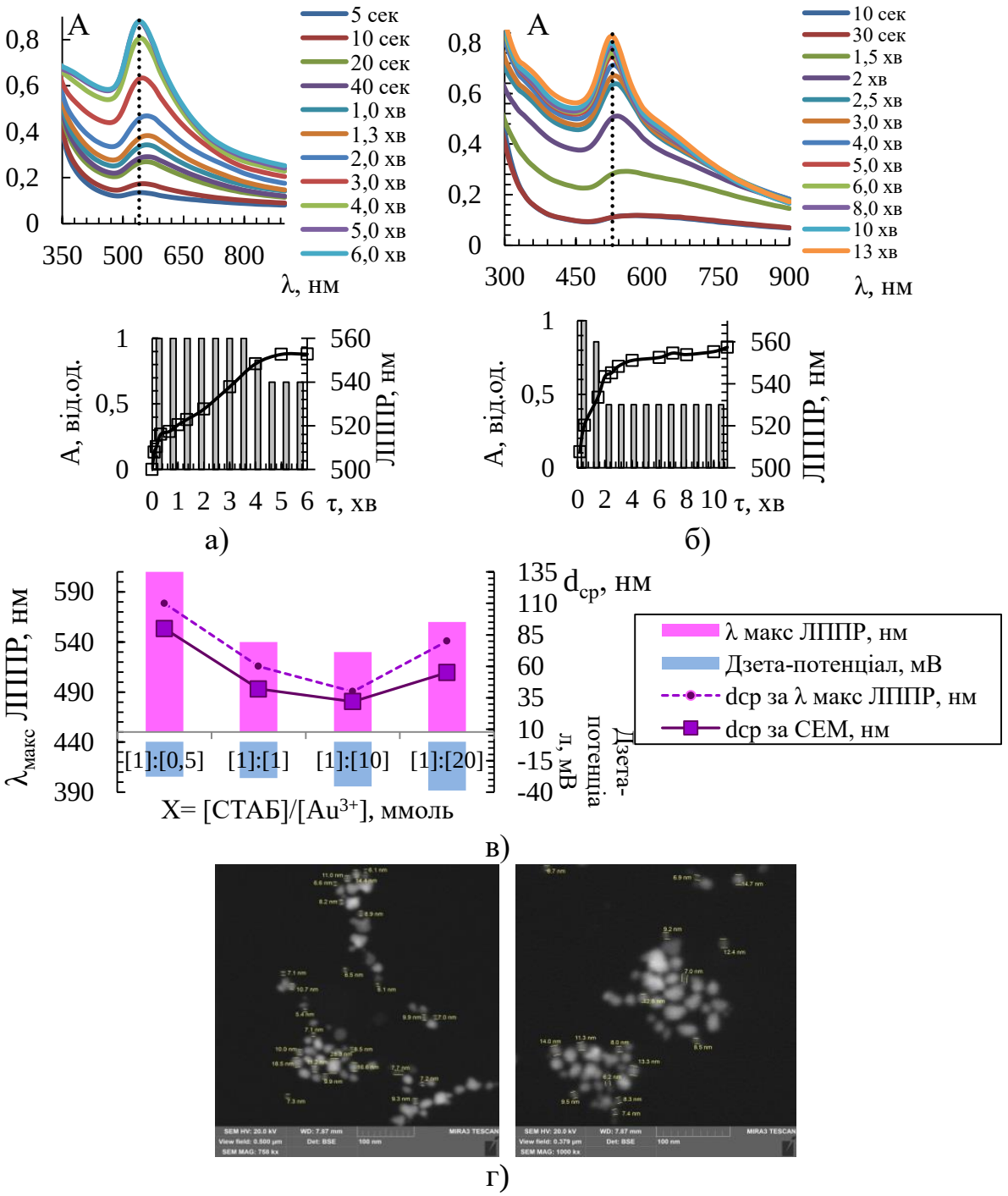


Рисунок 11 – Кінетика спектрів дисперсій НЧ золота (а) при різному мольному співвідношенні X=[Au^{3+}]/[Цит]=[1]:[1] (а), X=[Au^{3+}]/[Цит]=[1]:[10] (б), положення максимуму оптичної густини $\lambda_{макс}$ЛППР, середній розмір НЧ та значення дзета-потенціалу (в) при різній початковій концентрації $C_{Au^{3+}}$, типові зображення СЕМ (г)

Подібно одержанню дисперсій НЧ срібла, застосування різних типів стабілізаторів дозволяє контролювати розмірні характеристики наночастинок під час синтезу та забезпечує їх стабільність. 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.

Одержано наносистеми з різними типами стабілізаторів з контрольованими фізико-хімічними характеристиками (табл. 2).

Таблиця 2 – Характеристика одержаних дисперсій наночастинок золота

Стабілізатор	ЛППР $\lambda_{макс}$, нм	$d_{ср}$, нм ДСР (ІПД)	$d_{ср}$, нм СЕМ/ ПЕМ	Дзета-потенціал, мВ	pH
Іоногенні/неіоногенні стабілізатори					
Без стабілізатора	530–560	–	35÷73	–21,7	2,5–3,0
Натрій цитрат	530–610	80÷100 (0,35–0,6)	32,0÷90,0	–14,8 ÷ –13,0	12,5–13,0
Натрій альгінат	530–560	40÷85 (0,2–0,5)	32,0÷71,0	–45,0 ÷ –59,0	2,6–2,8
Натрій карбоксиметил-целюлоза	535–570	44,0÷85,0 (0,3–0,5)	42,0÷85,0	–40,0 ÷ –50,8	3,1,0–3,3
Полівініловий спирт	535–560	80÷100 (0,21–0,5)	25,0÷ 55,0	–25,0 ÷ –31,0	2,5–2,8
Продукти перероблення рослинної сировини					
виноград *(Vitis*) апельсин *(Citrus*) яблуко *(Rosaceae*) банан *(Musaceae*)	530–568	18÷65 28÷82 20÷100 33÷110	38÷45 58÷65 60÷73 63÷70	–25,0 ÷ –27,0	2,5–2,1

Одержано нанокомпозит – титан (IV) оксиду складу TiO_2/Me=$Au_{НЧ}$, в якому формування наночастинок відбувається безпосередньо в результаті дії надрідинного розряду на систему складу *«(Au^{3+})+СТАБ)/TiO_2»* і одержані наноструктури представлені імпергованими НЧ Au на поверхні зразків титан (IV) оксиду. Встановлено, що ведення 2 мас.% металу забезпечує зменшення ширини забороненої зони напівпровідника з 3,3 еВ до 2,8–2,82 еВ і не залежить від типу стабілізатора НЧ.

У п'ятому розділі представлено результати досліджень плазмохімічного одержання та характеризації біметалічних наносистем благородних металів – дисперсій біметалічних наночастинок срібла Ag та золота Au.

Здійснено дослідження основних закономірностей формування дисперсій біметалічних наночастинок срібла і золота конфігурацій типу «сплав» (Ag-Au) та «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}Ag_{оболонка}$, $Ag_{ядро}Au_{оболонка}$) надрідинним плазмовим розрядом анодного типу та встановлено чинники/параметри, що впливають на їх формування, стабілізацію та характеристики утворюваних наночастинок.

На підставі результатів комплексу досліджень із застосуванням сучасних фізико-хімічних методів аналізу встановлено, що одержання конфігурацій біметалічних наночастинок типу «сплав» є подібними до одержання монометалічних наночастинок металів. Відтак, результатом обробки «*водний розчин прекурсорів [Me^+ (Ag^+, Au^{3+})/(СТАБ)]*» є формування наночастнок, у яких метал знаходиться в нанорозмірному стані біметалічних композицій типу «сплав» Ag-Au.

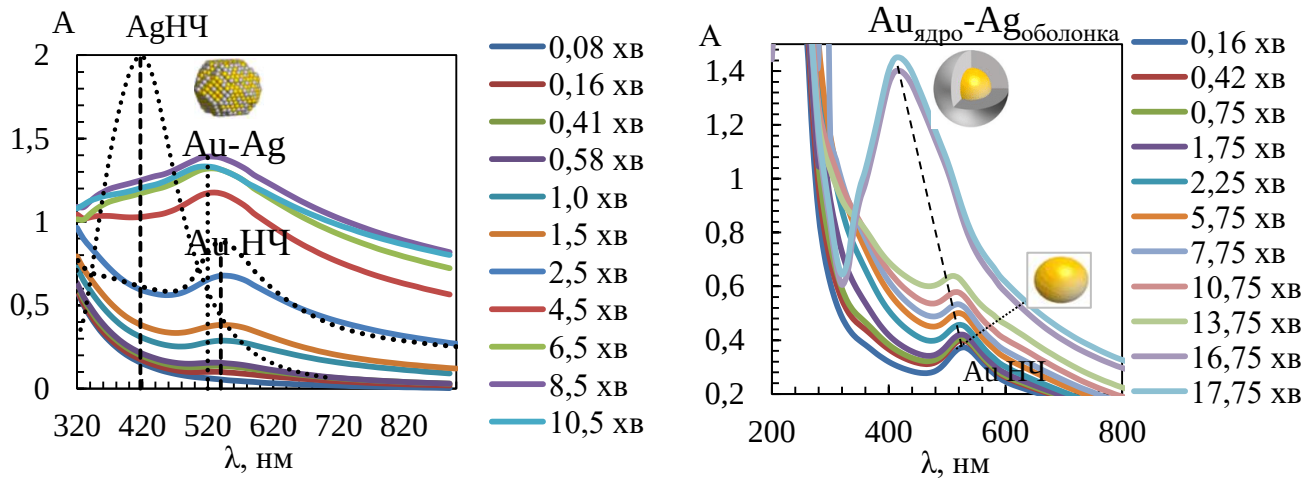
Одержання конфігурацій біметалічних наночастинок типу «ядро-оболонка» ($Au_{ядро}Ag_{оболонка}$, $Ag_{ядро}Au_{оболонка}$) відрізняється від вище одержуваних і передбачає двостадійний синтез, а саме: формування монометалічного ядра та наступну обробку системи *«[МеНЧ$_{ядро}$/$Me^+_{оболонки}$]:[СТАБ]»*. Результатом плазмохімічної обробки такої системи є формування наносистем - дисперсій біметалічних наночастинок Ag-Au типу «ядро-оболонка».

Біметалічні наносистеми типу «сплав» (НЧ Ag/Au) проявляють один максимум смуги ЛППР, розташований між максимумами смуг нанорозмірних монометалів (λ=430–520 нм), що характерно виключно для біметалевих наночастинок (рис. 12 а). Встановлено, що положення максимуму ЛППР у Б-НЧ типу «сплав» залежить від співвідношення металів у наночастинці (вмісту кожного з металів у частинці). Відтак, максимум оптичної густини ЛППР поступово зміщується у довгохвильову область від λ=430 нм до λ=560 нм (від срібла до золота) відповідно до зменшення вмісту Ag у наночастинці (табл. 3). Комплексом методів підтверджено, що вміст металів в біметалічних НЧ відповідає заданому при синтезі (табл. 3).

Таблиця 3 – Характеристики плазмохімічно одержаних дисперсій Б-НЧ Ag-Au типу «сплав»

Зразок	Співвідношення Ag:Au (%)	$\lambda_{макс}$ ЛППР, нм	$d_{ср}$ (СЕМ), 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

Формування біметалічних наносистем типу «сплав» також підтверджено методом просвічуючої мікроскопії. Встановлено, що у біметалічних наночастинок типу «сплав» розмір утворюваних НЧ залежить від співвідношення металів у Б-НЧ: при переважанні вмісту срібла (Ag:Au=5:1÷3:1) розмірні характеристики є близькими до НЧ монометалічного срібла $d_{ср}$~25–35 нм; при переважанні золота у складі (Ag:Au = 1:3; 1:5) розмірні характеристики Б-НЧ близькі до НЧ моносистем золота, є відповідно більшими ~ $d_{ср}$=35–60 нм. Системам біметалевих НЧ типу «ядро-оболонка», а саме $Ag_{ядро}$-$Ag_{оболонка}$ та $Ag_{ядро}$-$Au_{оболонка}$, одержаних двостадійним плазмохімічним синтезом, в спектрах поглинання наявна характеристична смуга ЛППР з одним максимумом, положення якого визначається розмірними характеристиками ядра та оболонки. Встановлено, що в одержаних наночастинках максимум смуги ЛППР формується близько до смуг відповідних індивідуальних металів, які складають «оболонку», а поглинання «ядра» після закінчення формування оболонки екранується поглинанням зовнішнього шару (рис. 12 б).



а) б)

Рисунок 12 – Типова кінетика зміни спектрів при формуванні дисперсій Б-НЧ типу «сплав» (AgAu% (1:5)) (а) та дисперсій Б-НЧ типу «$Au_{ядро}$-$Ag_{оболонка}$» (б)

Узагальнені залежності піка оптичної густини ЛППР від типу ядра, його розмірів, оболонки та її розмірів для біметалічних наночастинок (Ag-Au) «ядро-оболонка» приведено на рис. 13. Встановлено, що розмір утворюваних Б-НЧ типу «ядро-оболонка» залежить від початкового розміру ядра НЧ і збільшується після формування оболонки ($r = r_{ядро}+r_{обол}$), а товщина оболонки може контролюватись від 10 нм до 70 нм шляхом збільшення концентрації Ag^{+} *або* Au^{3+}.

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*».

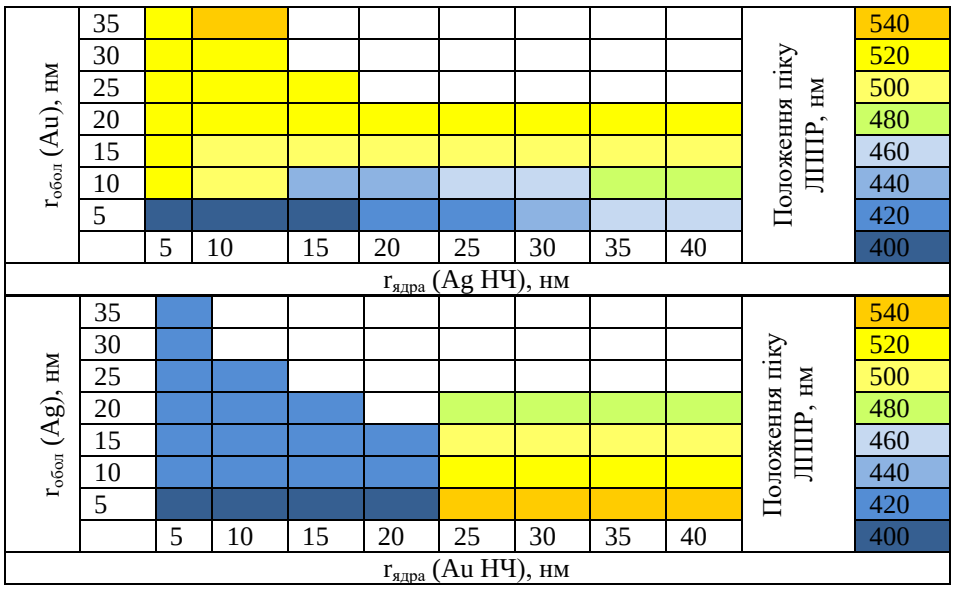


Рисунок 13 – Залежність піку оптичної густини $\lambda_{макс}$ЛППР від розмірів ядра/оболонки для біметалічних структур (Ag-Au) «ядро-оболонка»

У шостому розділі представлено результати дослідження функціональних властивостей одержаних моно- та біметалічних наносистем та композитів.

Як відомо, наносистеми металів є окремою групою серед функціональних матеріалів, які за узагальненим визначенням представлять широку групу розроблених і вдосконалених матеріалів, розроблених і синтезованих для певної функції з індивідуальними властивостями. В свою чергу властивості наносистем є результатом комплексу характеристик наночастинок, а саме: складу (моно- чи біметалічний), розмір, полідисперсність, форма, дзета-потенціал. Тому з метою одержання функціональних матеріалів з рядом індивідуальних керованих функціональних властивостей (антибактеріальних, каталітичних, антиоксидантних, сенсорних) проведено комплекс досліджень щодо їх взаємозв'язку зі складом/структурою, фізико-хімічними характеристиками та типами використовуваних стабілізаторів.

Антимікробні властивості. За допомогою комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу та використанні методу планування експерименту з варіюванням критеріальних факторів – склад наносистем, характеристики наносистем ($d_{ср}$НЧ, нм; дзета-потенціал, мВ; тип стабілізатора), встановлено зміни, що найбільше впливають на формування спектра та інтенсивності прояву функціональних властивостей (антибактеріальних, каталітичних, антиоксидантних тощо) плазмохімічно одержаних наносистем. 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, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 15442, *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, *Candida albicans* ATCC 10231 та комплексу методів (метод дифузії в агар, суспензійний метод, метод серійних розведень (МІК – мінімальна інгібіторна концентрація, МБК – мінімальна бактерицидна концентрація, МФК – мінімальна фунгіцидна концентрація).

Узагальнення результатів дослідження антимікробних властивостей різними методами свідчать, про виражену антимікробну активність одержаних монометалічних та біметалічних наносистем металів проти різних штамів (табл. 4).

Таблиця 4 – Антимікробні властивості дисперсій наночастинок металів

Стабілізатор дисперсії	Штами тест-мікроорганізмів			
	Escherichia coli	*Pseudomonas aeruginosa*	*Staphylococcus aureus*	*Candida albicans*
	МІК, МБК, мкг/мл	МІК, МБК, мкг/мл	МІК, МБК, мкг/мл	МІК, МФК, мкг/мл
Ag/*СТАБ*				
Натрій альгінат	14,4 32,0	21,0 –*	31,35 60,1	85,0 –
Натрію цитрат	25,75 53,0	15,0 –	40,0 110,0	60,0 –
Виноград (*Vitis*)	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 –
Полісорбат Tween-80	80,0 160,5	150 ≥404	310,3 ≤431,2	–
Au/*СТАБ*				
Au/Альг	110,33 >160-210,5	–	40,0 110,0	–
Au/Цит	100,75 >150–200,1	–	–	–
Біметалеві наноситеми *СТАБ - натрій цитрат*				
«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	–	–	–

«–» параметр не визначали.

В результаті досліджень наносистем одержаних із широким переліком стабілізаторів з груп синтетичних іоногенних/неіоногенних сполук та екстрактів продуктів перероблення рослинної сировини, встановлено, що інтенсивність прояву антимікробних властивостей залежить від складу наносистеми і загалом знижується в ряду: «*AgНЧ*» > «$Au_{ядро}Ag_{оболонка}$*НЧ*»> «*Au-*$Ag_{сплав}$ *НЧ*»> «*AuНЧ*», що свідчить про беззаперечний вклад в антимікробну дію вивільнення іонів срібла.

Тому більшість досліджень було сфокусовано на дослідженні антимікробної дії наносистем срібла.

Встановлено, що антимікробні властивості визначаються комплексним показником складу наносистеми і залежать від розмірних параметрів наночастинок, швидкості вивільнення іонів срібла, що визначаються типом стабілізатора.

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 відповідно і зменшується в ряду: $Ag_{цит}>Ag_{Vitis}>Ag_{кмц}>Ag_{альг}\geq Ag_{ПВП}\geq Ag_{ПВС}>Ag_{Tween}$.

Антимікробна дія до грам-позитивного штаму *S. aureus*: МІК становив 31,0-310 мкг/мл та зменшується в ряду:$Ag_{цит}>Ag_{Vitis}>Ag_{кмц}>Ag_{альг}\geq Ag_{ПВП}\geq Ag_{ПВС}>Ag_{Tween}$.

Антифунгіцидна дія до *C. albicans* зменшується в ряду вказаному вище, МФК зменшувалась в ряду: $A_{gцит}\geq Ag_{Vitis}> Ag_{кмц}> Ag_{альг} \geq Ag_{ПВП} \geq Ag_{ПВС}> Ag_{твин}$.

На підставі даних математичної обробки та кореляційного аналізу за показником зони затримки росту від досліджуваних параметрів наносистем встановлено найбільш вагомі фактори для величини прояву антимікробних властивостей наносистемами:

– для іоногенних/неіоногенних стабілізаторів – «*склад наносистеми (AgНЧ> $Au_{ядро}Ag_{оболонка}$НЧ> Au-AgсплавНЧ> AuНЧ)*» > «$d_{ср}$*НЧ*»> «*тип стабілізатора*» > «*дзета-потенціал*»;

– для продуктів перероблення рослинної сировини: «*склад наносистеми*» > «$d_{ср}$*НЧ*» > «*показник ЗВФС/ЗВФ*».

<u>*Антиоксидантні властивості.*</u>

Досліджено антиоксидантні властивості одержаних наносистем шляхом визначення антирадикальної (антиоксидантної) активності відносно модельної системи радикалу 1,1-дифеніл-2-пікрилгідразилу (ДФПГ). В результаті зіставлення показників антиоксидантної здатності наносистем двох типів груп стабілізаторів встановлено, що радикалпоглинальну активність проявляють виключно наносистеми металів, одержані із використанням екстрактів продуктів перероблення вторинної рослинної сировини. Антиоксидантна активність наносистем срібла становить на рівні 50–90% для концентрацій наносистем 0,12–1,5 мг/мл. Плазмохімічно одержані наносистеми з іоногенними/неіоногенними стабілізаторами не проявляють вираженої антирадикальної активності (~30% при концентрації 1,25–10 мг/л). Узагальнені результати теоретичних (квантово-хімічні розрахунки) та експериментальних (спектрофотометричні та електрохімічні) методів досліджень антиоксидантної активності дозволили встановити, що антиоксидантна активність плазмохімічно одержаних наносистем із застосуванням екстрактів вторинної рослинної сировини корелює з загальним вмістом фенольних сполук 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*).

<u>*Каталітичні властивості.*</u>

Здійснено комплекс досліджень щодо визначення каталітичних властивостей плазмохімічно одержаних дисперсій наночастинок срібла, золота, їх біметалічних композицій типу «сплав», «ядро-оболонка». 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*».

Оптичні властивості.

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.

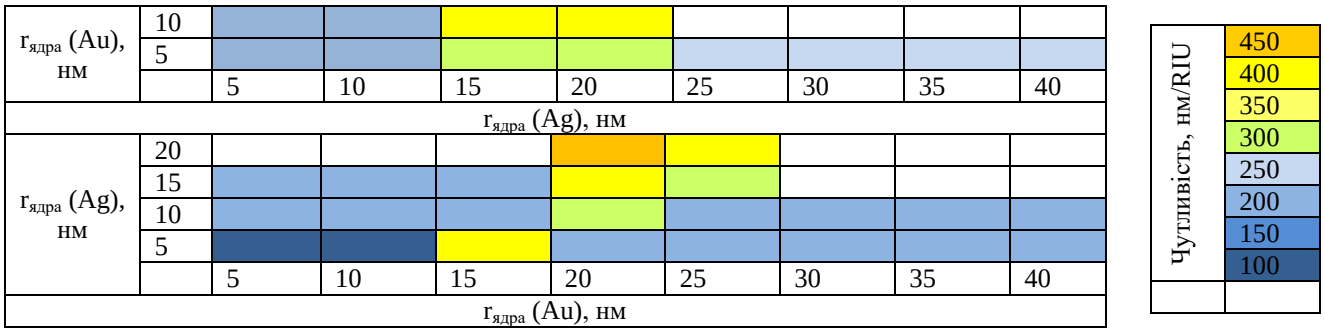


Рисунок 14 – Залежність чутливості Б-НЧ $Me_{ядро}Me_{оболонка}$ від розмірних характеристик ядра та оболонки

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. Узагальнені результати дослідження колориметричних властивостей дисперсій наночастинок свідчать про високу

селективність плазмохімічно одержаних монометалічних дисперсій металів та залежність прояву колориметричної активності переважно від типу стабілізатора. Методом фотометричних досліджень встановлено, що межа виявлення меламіну для наносистем варіюється: 0,005–0,21 мкмоль, що значно нижче за дозволений рівень меламіну для молока та молочних продуктів; межі виявлення тирама близько 0,21–0,35 мкмоль. 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*».

Фотокаталітичні властивості композитів.

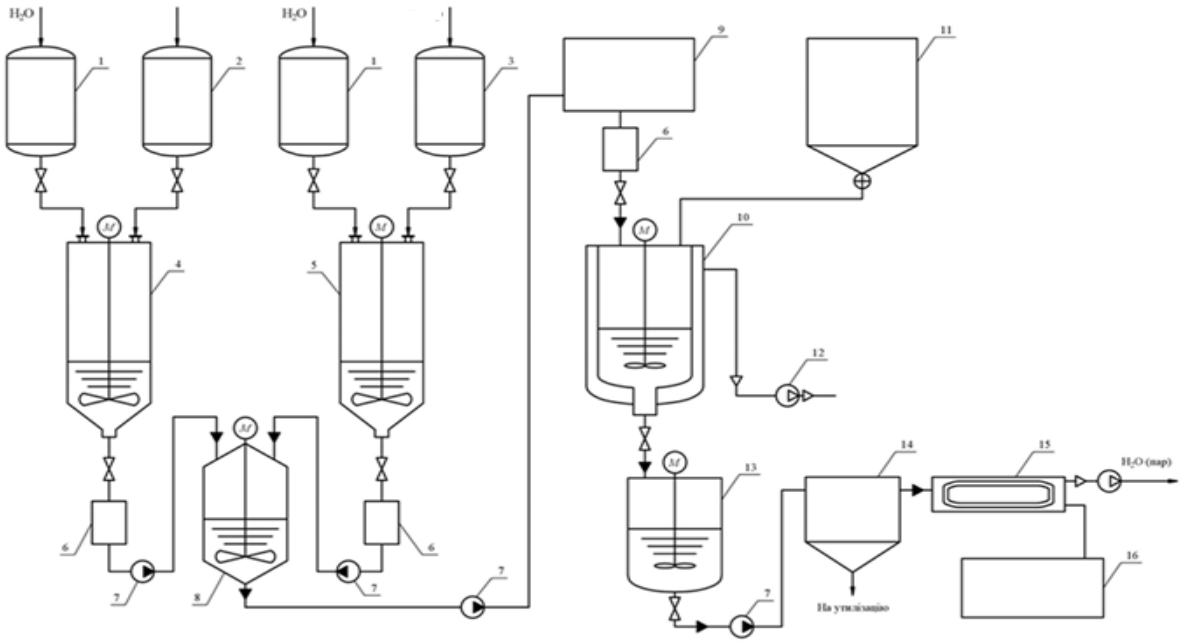
Досліджено характер впливу складу і фізико-хімічних властивостей наноструктур Me_xO_y=TiO_2 з моно- та біметалічними нанометалами різного складу та конфігурацій на фотокаталітичну активність при деструкції органічних сполук різної природи: барвники (індигокармін (Е 132), барвник Е 124 (Понсо 4R)) та лікарських, ветеринарні засоби (диклофенак, тетрациклін, ципрофлоксацин).

Зіставлення даних фотокаталітичного розкладання широкого переліку сполук, одержаних методом фотометричних досліджень та рідинної хромато-мас спектроскопії свідчить, що модифіковані нанокомпозити Me_xO_y=TiO_2 з монометалами різного складу та конфігурацій проявляють в 1,2-1,5 рази вищу фотокаталітичну активність у порівнянні з немодифікованими комерційними зразками титан оксиду при зменшенні довжини хвилі опромінення.

Дослідженнями щодо взаємозв'язку складу/структури наносистем з фотокаталітичними властивостями шляхом співсталення експериментальних даних констант розкладання різних типів модельних сполук виявлено закономірності та зроблено ряд висновків: біметалічні наносистеми типу сплав Ag-Au та «ядро-оболонка» $Au_{ядро}Ag_{оболонка}$ демонструють підвищені в порівнянні з монометалічними металами фотокаталітичні властивості; прояв антимікробних властивостей корелює з відповідними показниками наносистем.

У сьомому розділі на підставі визначених фізико-хімічних характеристик та властивостей наносистем продемонстровано використання плазмохімічно одержаних наносистем з визначеними функціональними активностями в різних галузях діяльності людини. Розроблено узагальнені технологічні схеми, які дозволяють реалізувати розроблені технологічні процеси, наведено техніко-економічне обґрунтування одержання наносистем за запропонованою технологією. Також наведені результати дослідно-промислових випробувань в умовах виробництв та впроваджень розроблених матеріалів

На основі експериментальних досліджень розроблено технологію одержання благородних металів та композитів з використанням плазмохімічного способу синтезу, що реалізовано (впроваджено) на ТОВ "Науково-виробниче підприємство "КНП-ТЕХНОЛОГІЯ" (м. Дніпро) (рис. 15). Продемонстровано ефективність використання антимікробних та антиоксидантних властивостей наносистем благородних металів, одержаних плазмохімічним способом як активних компонентів лікувальної косметики.



а)

б)

Рисунок 18 – Принципова технологічна схема плазмохімічного одержання нанодисперсій срібла/золота (а): 1 – бак з дистильованою водою; 2 – бак з сіллю (нітрат арґентуму); 3 – бак з 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; б) зображення промислової плазмохімічної установки на ТОВ "Науково-виробниче підприємство "КНП-ТЕХНОЛОГІЯ" (м. Дніпро)

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. Визначені токсиколого-гігієнічні показники безпеки та проведені мікробіологічні дослідження з отриманням позитивного висновку Державної санітарно-епідеміологічної служби України. Проведені дослідження антимікробної ефективності та одержано висновок щодо 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».

Продемонстровано ефективність використання наносистем благородних металів, одержаних плазмохімічним способом синтезу в агропромисловому секторі. Наносистеми застосовано як реактив у експрес-методики колориметричного виявлення присутності меламіну та пестицидів у харчовій та агропродукції широкого переліку. Дослідно-промислові випробування одержаних наносистем було реалізовано в умовах ТОВ «Перемога-2000» при визначенні вмісту різних видів пестицидів, що використовуються при вирощуванні агропродукції та є обов'язковими для контролю відповідно до стандартів при дистриб'юції.

Продемонстровано ефективність використання фотокаталітичних властивостей композитних матеріалів в технологіях очищення стічних вод: харчових, текстильних виробництв від синтетичних барвників, фармацевтичних виробництв від органічних сполук на стадії УФ-обробки.

Результати досліджень і створені технології апробовані на підприємствах ТОВ «ФЛЮЇД МЕНЕДЖМЕНТ СІСТЕМС» (м. Київ), ТОВ «Лукі-лук» (м. Київ), ТОВ «Лак-Санте» (м. Київ), ТОВ «Агроперемога» (м. Дніпро), ТОВ «Дніпроолія» (м. Дніпро), ТОВ Бердянский м'ясокомбінат (м. Бердянськ).

ВИСНОВКИ

За результатами теоретичних та експериментальних досліджень вирішено актуальну науково-технічну проблему створення 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.

Основні висновки роботи:

1. Встановлено 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. В результаті плазмової обробки середовищ наступного складу «*[Me^+ (Ag^+або Au^{3+})]/[(СТАБ)], [Ag^+/Au^{3+}]/[СТАБ], [НЧ$_{ядро}$/$Me^+_{оболонки}$]/[СТАБ]*», «*[(Me^+)+СТАБ)/TiO_2]*» формуються наносистеми: дисперсії наночастинок металів Ag, Au, дисперсій біметалічних наночастинок типу «сплав», «ядро-оболонка» та композити Me_xO_y=TiO_2/Ag,$Au_{НЧ}$, відповідно. Продемонстровано, що для стабілізації утворюваних НЧ в умовах плазмохімічного синтезу можуть бути використані іоногенні і неіоногенні стабілізатори та екстракти продуктів перероблення рослинної сировини. При плазмохімічному формуванні наносистем дисперсій наночастинок металів фіксується типова стадійність процесів зародження (нуклеації) та росту наночастинок металів.

2. 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*»;

3. 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 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. Визначено наступні функціональні властивості одержаних 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≥$Au_{ядро}Ag_{оболонка}$> Au-$Ag_{сплав}$> Au; залежність від типу стабілізатора і знижується в ряду: $Ag_{цит}$ ≥$Ag_{виноград\ (Vitis)}$> $Ag_{кмц}$ > $Ag_{альг}$ ≥ $Ag_{ПВП}$ ≥ $Ag_{ПВС}$ > $Ag_{Tween.}$ 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 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*)*;*

– 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 відновника натрій 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 Б-НЧ $Ag_{ядро}$-$Au_{оболонка}$ – збільшення чутливості об'ємного показника заломлення у 1,2–2,2 рази (в порівнянні з монометалом ядра Ag) встановлено для двон типів 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 Б-НЧ $Au_{ядро}$-$Ag_{оболонка}$ – збільшення чутливості в 2–3 рази (в порівнянні з монометалом ядра Au) для ряду 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; $d_{ядра}$=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 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 – «*склад наносистеми*» > «*розмір НЧ/розмір ядра*»; оптичні – «*склад наносистеми*» > «$d_{ядра/оболонки}$*НЧ*»;

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 активність в реакціях деструкції барвників (індигокармін (Е 132), барвник Е 124 (Понсо 4R)), лікарських та ветеринарних засобів (диклофенак, тетрациклін, ципрофлоксацин), дозволяють зменшити довжину хвилі опромінення. Прояв антимікробних властивостей композитів корелює з відповідними показниками дисперсій наночастинок.

7. 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).

8. 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 «Дніпроолія» (м. Дніпро), ТОВ Бердянский м'ясокомбінат (м. Бердянськ).

9. 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.

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."; – № а 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."; – № а 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*).

63. **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.

64. **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.

65. 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.

66. **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).*

67. **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.

68. 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*).

69. **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).*

70. 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).*

71. **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).*

72. **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).*

73. **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).*

74. 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).*

75. **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.

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». – 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 металів (Ag, Au) різної структурної організації: дисперсій монометалічних наночастинок (Ag, Au), дисперсій біметалічних наночастинок типу «сплав» та «ядро-оболонка, композитів з їх використанням (Me_xO_y=TiO_2/Me=Ag-$Au_{НЧ}$) з контрольованим рівнем функціональних властивостей. Доведено, що результатом дії плазмового надрідинного розряду анодного типу на оброблювані системи «*[Me^+ (Ag^+або Au^{3+})]:[(СТАБ)], [Ag^+/Au^{3+}]:[СТАБ], [$НЧ_{ядро}$/$Me^+{}_{оболонки}$]:[СТАБ]*», «*(Me^+)+СТАБ)/TiO_2*» є формування наносистем наступного складу: монометалічних наночастинок Ag, Au, біметалічних наночастинок типу «сплав» та «ядро-оболонка», нанокомпозиту складу Me_xO_y=TiO_2/Ag,$Au_{НЧ}$ відповідно. Доведено, що перелік та значущість параметрів, які визначають фізико-хімічні характеристики наносистем під час плазмохімічного синтезу залежить від їх складу та типу стабілізтора. Продемонстровано, що одержані наносистеми проявляють наступні функціональні властивості – антибактеріальні, каталітичні, антиоксидантні, оптичні тощо. Визначено взаємозв’язок між властивостями і складом, структурою та фізико-хімічними характеристиками одержаних наносистем металів. Розроблено та впроваджено принципові технологічні схеми, технологію одержання моно- та біметалічних наносистем, композитів з використанням плазмохімічного способу синтезу. Розроблена технічна документація.

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.

The dissertation for a scientific degree of doctor of technical sciences on the specialty 05.17.01 – «technology of inorganic substances». 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 production of nanosystems of metals (Ag, Au) with the different structural organizations: dispersions of monometallic nanoparticles (Ag, Au), dispersions of bimetallic nanoparticles with "alloy" and "core-shell" type, composites (nanostructures of Me_xO_y=TiO_2/Me=Ag-Au_{NP}) with a controlled level of functional properties (in particular, antimicrobial, (photo) catalytic, antioxidant, optical activity, etc.), principles of their regulation and forecasting.

It has been proven that under the action of an anode-type plasma superfluid discharge on the processed systems "*[Me^+ (Ag^+ or Au^{3+})]:[(STAB)], [Ag^+/Au^{3+}]:[STAB], [NP_{core}/Me^+_{shell}]:[STAB]*", *"(Me^+)+ STAB)/TiO_2*", nanosystems of the following composition are formed: monometallic Ag, Au nanoparticles, bimetallic nanoparticles of the "alloy" and "core-shell" type, a nanocomposite with the composition Me_xO_y=TiO_2/Ag,Au_{NP}, respectively. It has been demonstrated that ionic and nonionic stabilizers and extracts of processing products of plant raw material can be used to stabilize the formed NPs under plasma chemical synthesis conditions. During the plasma-chemical formation of metal nanoparticle dispersions, a typical staged process of nucleation (nucleation) and growth of metal nanoparticles is observed.

A science-based approach to the controlled production of nanosystems has been developed, which consists in determining the technological parameters of the synthesis and choosing a stabilizer among ionic/nonionic stabilizers (polyvinyl alcohol (PVP), polyvinylpyrrolidone (PVP)), polysorbates Tween-80, Tween-20, tert-octylphenyl ether of polyethylene glycol Trixton-100) and processing products of plant raw materials such as grapes (*Vitis*), orange (*Citrus*), peach (*Prunus persica*), plum (*Prunus domestica*), apple (*Rosaceae*), banana (*Musaceae*) (according to the index of Total content of polyphenols and/or Total content of flavonoids in extracts of plant raw materials), which provide stabilization and controlled growth of nanoparticles.

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; Gold NPs – PDI = 0.25–0.35, λ = 535–860 nm, d_{av} = 32–85 nm, stable, Bimetallic NPs 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} або Ag_{core}/Au_{shell}) – PDI = 0.38–0.42, λ = 450–540 nm; $d_{av(core+shell)}$ = 20–85 nm.

It has been proven that the list and significance of the parameters determining the physicochemical characteristics during synthesis depend on the composition of the nanosystem.

The degree of influence of the parameters that, under the conditions of plasma-chemical production, affect the formation, stabilization, and physicochemical characteristics of mono- and bimetallic nanoparticles, has the following trends:

– for monometallic dispersions of Ag and Au NPs decreases in the series: «*stabilizer type*»> «*the ratio of [Me^+]:[STAB]*»> «*duration of treatment with the plasma discharge*»;

– for bimetallic Ag-Au NPs with the "alloy" type decreases in the series: «*the ratio of [Ag^+/Au^{3+}]*»> «*the ratio of [Ag^+/Au^{3+}]:[STAB]*» > «*stabilizer type*»> «*duration of treatment with the plasma discharge*»;

– for bimetallic NPs with the «core-shell» type decreases in the series: «*the size of the NP nucleus*»> «*stabilizer type of nucleus*»> «*the ratio [$Au_{core}Ag_{shell}$]*»> «*stabilizer type*»> «*duration of treatment with the plasma discharge*».

It has been demonstrated that the obtained nanosystems exhibit the following functional properties – antibacterial, catalytic, antioxidant, optical, etc. The relationship between the properties and composition, structure, and physicochemical characteristics of the obtained metals nanosystems was determined. The dependence of the properties of nanosystems on their physical and chemical characteristics and composition has been scientifically substantiated and experimentally confirmed.

The degree of influence of the characteristics of the obtained nanosystems on the complete disclosure of their functional properties is as follows: antimicrobial properties – «*nanosystem composition*»> «*zeta potential*»> «*d_{av} of NP*»; antioxidant properties – «*total content of polyphenol compounds and flavonoids*»; catalytic – *«nanosystem composition»* > «*NP size/nucleus size*»; optical – *«nanosystem composition»*> «$d_{cores/shell}$ of NP».

Formulations and manufacturing technology of cosmetic products with nanometals with antimicrobial/antioxidant properties were developed and implemented. The following 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.

A study of antimicrobial effectiveness was conducted and a conclusion on the safety of nanosystems (toxicity indicators, toxicological and hygienic safety indicators) was obtained: the report from "EKOGINTOX" of the SE "Scientific Center of Preventive Toxicology, Food and Chemical Safety named after Academician L.I. Medved, Ministry of Health of Ukraine". Nanostructures of the Me_xO_y=TiO_2/Ag,Au_{NP} composition with increased antimicrobial action and photocatalytic activity in the destruction reactions of medicinal and veterinary drugs were obtained.

The basic technological schemes, the technology of obtaining mono- and bimetallic nanosystems, composites using the plasma-chemical method of synthesis have been developed and implemented.

Technical documentation has been developed.

***Key words**: dispersions, plasma discharge over water surface, nanoparticles, nanosilver, nanogold, stabilizers, bimetallic nanoparticles, composites, properties of nanosystems.*