

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ПІВДЕННОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ К.Д. УШИНСЬКОГО

**КУХАЖ ЮЛІЯ ЮРІЇВНА**



УДК 539.2

**МЕТАЛЕВІ НАНОЧАСТИНКИ ТА ХАЛЬКОГЕНІДНІ КЛАСТЕРИ  
У ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИТАХ**

**01.04.07 – фізика твердого тіла**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата фізико-математичних наук

**Одеса – 2021**

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в науково-дослідній лабораторії матеріалів твердотільної мікроелектроніки імені проф. В.М. Цмоця Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка

**Науковий керівник:** кандидат фізико-математичних наук, доцент,  
**Кавецький Тарас Степанович,**  
Дрогобицький державний педагогічний  
університет імені Івана Франка,  
завідувач науково-дослідної лабораторії матеріалів  
твердотільної мікроелектроніки імені проф. В.М. Цмоця,  
доцент кафедри біології та хімії, доцент кафедри фізики,  
старший науковий співробітник

**Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник,  
**Ясковець Іван Іванович,**  
Інститут фізики НАН України,  
провідний науковий співробітник

доктор фізико-математичних наук, професор,  
**Ніцук Юрій Андрійович,**  
Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,  
професор кафедри експериментальної фізики

Захист відбудеться “28” квітня 2021 р. о 12<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради К 41.053.07 Південноукраїнського національного педагогічного університету імені К.Д. Ушинського за адресою 65020, м. Одеса, вул. Старопортофранківська, 26.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Південноукраїнського національного педагогічного університету імені К.Д. Ушинського за адресою 65020, м. Одеса, вул. Старопортофранківська, 36.

Автореферат розісланий “27” березня 2021 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради К 41.053.07  
кандидат фізико-математичних наук,  
доцент



О.Х. Тадеуш

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Обґрунтування вибору теми дослідження.** Новим напрямом аналітичної технології є розробка біосенсорів – біоаналітичних пристроїв, які поєднують у собі найкращі риси біоелементів (селективність), а також фізичних перетворювачів (висока чутливість і точність). Однією з найбільш важливих проблем біосенсорних технологій є формування біорозпізнаючої мембрани, яка містить іммобілізовані біоелементи, зокрема, ферменти. Біосенсиори є не лише об'єктом фундаментальних і прикладних досліджень, а й важливим комерційним продуктом промислово розвинених країн.

В останні роки особливий інтерес викликає використання нанорозмірних матеріалів у поєднанні із біоселективними елементами (ферментами) для розробки технологій одержання біонаноматеріалів з каталітичними властивостями. Це зумовлено тим, що основні особливості нанорозмірних матеріалів полягають у тому, що вони мають велику площу поверхні, здатність до адсорбції, утворення міцних зв'язків із адсорбованими частинками та високу електрохімічну активність. Підвищена здатність до іонного обміну дає змогу створення біонаночастинок (зв'язаних ферментів на поверхні наночастинок) з їх подальшим використанням у біосенсоріці.

Очікується, що нанокompозитні шари, в яких полімерна матриця є основою, імплантована металевими наночастинками та/чи напівпровідниковими кластерами, добре утримають іммобілізований фермент в середині біорозпізнаючої плівки і матимуть покращені електрохімічні та механічні властивості. Передбачається, що модифікація таким нанокompозитним шаром робочих електродів буде поєднувати сумарну здатність наночастинок/кластерів та ферменту промотувати ензиматичні та електрохімічні реакції, так і збільшення ресурсу покритого біоелектроду.

Розробка нових полімерних матеріалів з необхідними характеристиками і подальше їх застосування в біосенсоріці має принципове значення. Розвиток нанотехнологій дозволяє створювати біоселективні елементи на основі металевих наночастинок та напівпровідникових кластерів. Такі підходи сприяють досягнути високої концентрації ферменту в біорозпізнаючій мембрані, а отже, розширити діапазон лінійності та підвищити чутливість та селективність біосенсора на досліджувані аналіти. Тому вивчення властивостей металевих наночастинок та напівпровідникових кластерів у полімерних композитах є **актуальною** проблемою, зокрема, для створення високоефективних біосенсорних систем.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.** Дисертаційна робота відповідає основним напрямкам наукової діяльності науково-дослідної лабораторії матеріалів твердотільної мікроелектроніки імені проф. В.М. Цмоця та кафедри біології та хімії Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка. Основні результати одержані в рамках виконання наступних тем: 1) “Дослідження нових композиційних матеріалів з іонно-синтезованими металевими наночастинками для сенсоріки” (2016-2018 рр., № ДР: 0116U004737, у проєкті автор приймав участь як виконавець); 2) “Дослідження нових органічно-неорганічних полімерних композиційних матеріалів з халькогенідними та металевими частинками для конструювання лакказо-вмісних біосенсорів” (2017-2020 рр., № ДР: 0117U007142, у проєкті автор приймав участь як відповідальний виконавець); 3) “Оптимізація умов іммобілізації ферментів на наночастинках у полімерних матрицях для покращення операційних параметрів лактат-селективних біосенсорів” (2018-2020 рр., № ДР: 0118U000297, у проєкті автор приймав участь як

виконавець). Робота виконувалась також в рамках міжнародного індивідуального проекту “Investigating the network properties of ureasil polymer matrixes with different crosslink density for construction of amperometric enzyme biosensors” в Інституті фізики Словацької академії наук (м. Братислава, Словаччина) у межах Національної стипендіальної програми Словацької Республіки для підтримки мобільності студентів та аспірантів, викладачів ВНЗ, дослідників і митців (2019 р.).

**Мета роботи** – вивчення властивостей біонаночастинок на основі срібла та золота, а також халькогенідних кластерів, інкорпорованих у полімерну матрицю.

**Завдання, які виконувалися згідно з поставленою метою:**

1. Одержання полімерних композитів з біонаночастинками на основі срібла та золота.
2. Одержання полімерних композитів, що містять халькогенідні кластери  $As_2S_3$ .
3. Дослідження полімерних композитів з металевими біонаночастинками та халькогенідними кластерами, використовуючи методи електронної мікроскопії, позитронної анігіляційної спектроскопії та рентгеноспектрального аналізу.
4. Вивчення взаємодії іонів срібла з халькогенідними кластерами у полімерній матриці.
5. Вивчення особливостей взаємодії іонів золота з органічними наноструктурами.
6. Вивчення можливостей використання полімерних композитів з металевими біонаночастинками і халькогенідними кластерами для створення нових біосенсорів.

**Об’єкт дослідження** – композиційні полімерні матриці з різними легуючими елементами.

**Предмет дослідження** – фізичні властивості органічно-неорганічних уреасилікатних полімерних матриць з металевими біонаночастинками і халькогенідними кластерами.

**Методи досліджень:** сканувальна електронна мікроскопія (SEM), атомно-силова мікроскопія (АСМ), позитронна анігіляційна спектроскопія (ПАС), рентгеноспектральний аналіз (РСА), амперометричні методи.

**Наукова новизна одержаних результатів полягає у тому, що вперше:**

- встановлено закономірності еволюції іонів срібла, імплантованих у чисту полімерну матрицю і полімерну матрицю, яка містить у собі халькогенідні кластери;
- в результаті іонної імплантації у полімерах має місце формування гібридних систем  $As_2S_3+Ag$ , причому адсорбовані халькогенідними кластерами іони  $Ag$  утворюють наночастинки;
- встановлено дозову залежність накопичення адсорбованих іонів  $Ag$  у халькогенідних кластерах;
- вивчено каталітичні властивості фермента, зв’язаного з наночастинками золота, в залежності від розмірів наночастинок золота і їх структури.

**Практичне значення одержаних результатів.** Одержані результати мають практичне значення у зв’язку з широкими перспективами їх використання у біотехнологіях. На основі одержаних результатів вперше на поверхні золотих планарних електродів були сконструйовані нові амперометричні біосенсори з ферментом лаккази та утримуючою органічно-неорганічною полімерною матрицею. Встановлено, що біосенсор, побудований з уреасил/ $As_2S_3$  композитом, виявляє

надзвичайно високу (рекордну у порівнянні з існуючими аналогами) чутливість та великий відклик біосенсора. Біонанокомпозити на основі наночастинок срібла та золота з іммобілізованою лакказою, включені в органічно-неорганічну уреасилікатну полімерну матрицю продемонстрували можливість як цілеспрямованого керування характеристиками біосенсора у випадку срібла, так і покращення характеристик біосенсора для визначення похідних фенолу у випадку золота. В результаті отримано нові біоелектроди для простого та швидкого аналізу фенолів у докільці та для оцінки якості питної води. Розроблені лакказо-вмісні біосенсори спрощують та пришвидшують процедуру виявлення похідних фенолу в стічних водах і не мають аналогів в Україні, а їх прогнозована ціна може бути суттєво нижчою у порівнянні із відомими комерційними підходами аналізу фенолів.

**Особистий внесок здобувача.** Здобувачу належить частково вибір об'єктів, а також вибір методів дослідження та постановка експериментів. Визначення теми, а також обговорення результатів і підготовку до друку статей за результатами дисертаційної роботи здійснено спільно з науковим керівником к.ф.-м.н., доц. Кавецьким Т.С. Експериментальні дослідження, результати яких викладені в дисертації, проведено спільно зі співавторами відповідних публікацій. Дисертантом особисто проведено експериментальні дослідження уреасилікатних полімерних матриць з використанням методу позитронної анігіляційної спектроскопії. Також ідея, теоретичне обґрунтування і опис кінетичної моделі накопичення іонів Ag у композитній плівці уреасил/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> належить автору. Здобувач виступала з доповідями на наукових конференціях.

**Апробація роботи.** Матеріали дисертаційної роботи були представлені на 22 міжнародних наукових конференціях: NATO Advanced Study Institute “Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security” (Sozopol, Bulgaria, 29 May - 6 June, 2014), Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems / Materials of the XV International Conference ICPTTFN-XV (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 11-16 May, 2015), XXII International Conference “Ion-Surface Interactions (ISI-2015)” (Moscow, Russia, 20-24 August, 2015), IX International Conference on Topical Problems of Semiconductor Physics (Truskavets, Ukraine, 16-20 May, 2016), IV International Conference on Oxide and Non-Oxide Materials for Optoelectronics and Energy Applications (ICONMO-4) (Borovetz, Bulgaria, 16-19 March, 2017), International Scientific and Technical Conference “Laser Technologies. Lasers and Their Application” (Truskavets, Ukraine, 7-9 June, 2017), 12<sup>th</sup> International Workshop on Positron and Positronium Chemistry (PPC12) (Lublin, Poland, 28 August - 1 September, 2017), NATO Advanced Study Institute “Advanced Technologies for Detection and Defence Against CBRN Agents” (Sozopol, Bulgaria, 12-20 September, 2017), 18<sup>th</sup> Israel Materials Engineering Conference (IMEC-18) (Leonardo Club Hotel Dead Sea, Israel, 6-8 February, 2018), 8<sup>th</sup> International Scientific and Technical Conference “Sensor Electronics and Microsystem Technologies (SEMST-8)” (Odessa, Ukraine, 28 May - 1 June, 2018), Composite Materials Congress & Biosensors and Bioelectronics Materials Symposium 2018 (CMC-BBS 2018) (Stockholm, Sweden, 3-6 June, 2018), X International Conference “Topical Problems of Semiconductor Physics” (Truskavets, Ukraine, 26-29 June, 2018), VIII Ukrainian Scientific Conference on Physics of Semiconductors (USCPS-8) (Uzhhorod, Ukraine, 2-4 October, 2018), International Conference “Advances in Microbiology and Biotechnology” (Lviv, Ukraine, 29-31 October, 2018), V<sup>th</sup> International Conference on Oxide and Non-Oxide Materials for Optoelectronics

and Energy Applications (ICONMO-5) (Borovetz, Bulgaria, 20-23 March, 2019), II International Scientific Congress SMART SOCIETY 2019, Scientific Conference “Ecology and Health Issues” (Czestochowa, Poland, 11-12 April, 2019), 4<sup>th</sup> International Congress on Biomaterials & Biosensors (BIOMATSEN 2019) (Oludeniz/Mugla, Turkey, 12-18 May, 2019), XVII International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 20-25 May, 2019), 15<sup>th</sup> International Workshop on Slow Positron Beam Techniques and Applications (SLOPOS-15) (Prague, Czech Republic, 2-6 September, 2019), NATO Advanced Study Institute “Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection Against CBRN Threats” (Sozopol, Bulgaria, 12-20 September, 2019), NATO Advanced Research Workshop “Advanced Nanomaterials for Detection of CBRN” (Odessa, Ukraine, 2-6 October, 2019), 5<sup>th</sup> International Congress on Biomaterials & Biosensors (BIOMATSEN 2020) (Oludeniz/Mugla, Turkey, 14-20 October, 2020).

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 13 наукових праць, серед яких 5 статей у фахових виданнях (5 – у закордонних виданнях (Scopus, Web of Science), з сумарним імпаکت фактором – 7,902) та 8 розділів монографій (4 – у закордонних виданнях (Scopus) та 4 – у вітчизняних виданнях), і 24 матеріалів та тез доповідей на міжнародних наукових конференціях.

**Структура та об’єм дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел (131 найменувань) та 1 додатку. Робота викладена на 189 сторінках, містить 71 рисуноків і 17 таблиць.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність дисертаційної роботи, сформульовано мету та завдання, висвітлено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, наведено відомості про особистий внесок здобувача, апробацію результатів роботи і публікації за матеріалами дисертації, структуру і обсяг роботи.

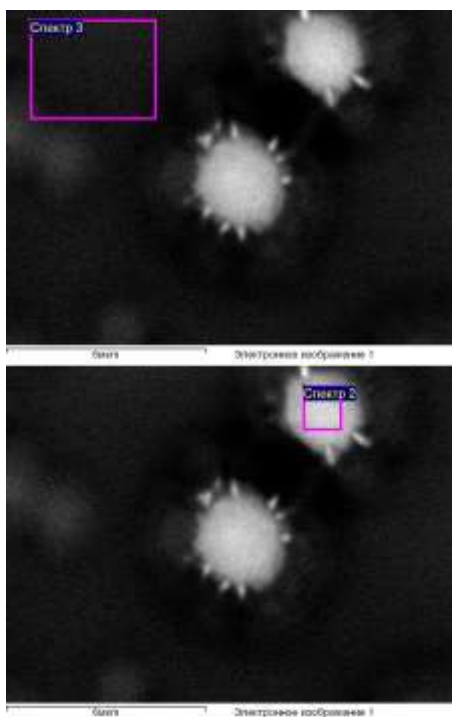


Рис. 1. СЕМ зображення уреасил/ $As_2S_3$  композиту з наночастинками срібла.

У **першому розділі** подано огляд літератури за темою дисертаційного дослідження. Розглянуто методи отримання полімерних плівок із заданими властивостями. Проаналізовано експериментальні роботи, які стосуються органічно-неорганічних уреасилкатних полімерних матриць та використання металевих наночастинок (НЧ) для модифікації полімерних матеріалів. Розглянуто біосенсорні прилади на основі полімерних плівок.

**Другий розділ** присвячений методам одержання та дослідження композиційних полімерних матеріалів. Приведено детальний опис формування гібридних органічно-неорганічних полімерних композитів золь-гель методом. Наведено опис дослідження методами електронної мікроскопії (сканувальної електронної мікроскопії (SEM) та атомно-силової мікроскопії (АСМ)), позитронної анігіляційної спектроскопії (ПАС) та рентгеноспектрального аналізу (РСА), а також методи оцінки ефективності іммобілізації ферменту на електропровідних наноносіях різної природи за

допомогою уреасил-вмісних композитів з металевими наночастинками і халькогенідними кластерами за допомогою амперометричних підходів – циклічної вольтамперометрії та хроноамперометрії.

У третьому розділі наведено результати експериментальних досліджень композиційних полімерних матеріалів в залежності від природи легуючих елементів.

На рис. 1 показано СЕМ зображення імплантованого уреасил/ $\text{As}_2\text{S}_3$  композиту з дозою  $1,0 \cdot 10^{17} \text{Ag}^+/\text{см}^2$ . Імплантація  $\text{Ag}^+$  іонів призводить до утворення наночастинок срібла (Ag-НЧ) безпосередньо на поверхнях халькогенідних кластерів. Це підтверджується рентгеноспектральним аналізом в областях чистої матриці (спектр 3) і кластера (спектр 2). Результати представлені на рис. 2. Бачимо, що пік Ag збільшується, коли доза іонів змінюється від  $5,0 \cdot 10^{16}$  до  $1,0 \cdot 10^{17} \text{Ag}^+/\text{см}^2$  (рис. 2 та 3).

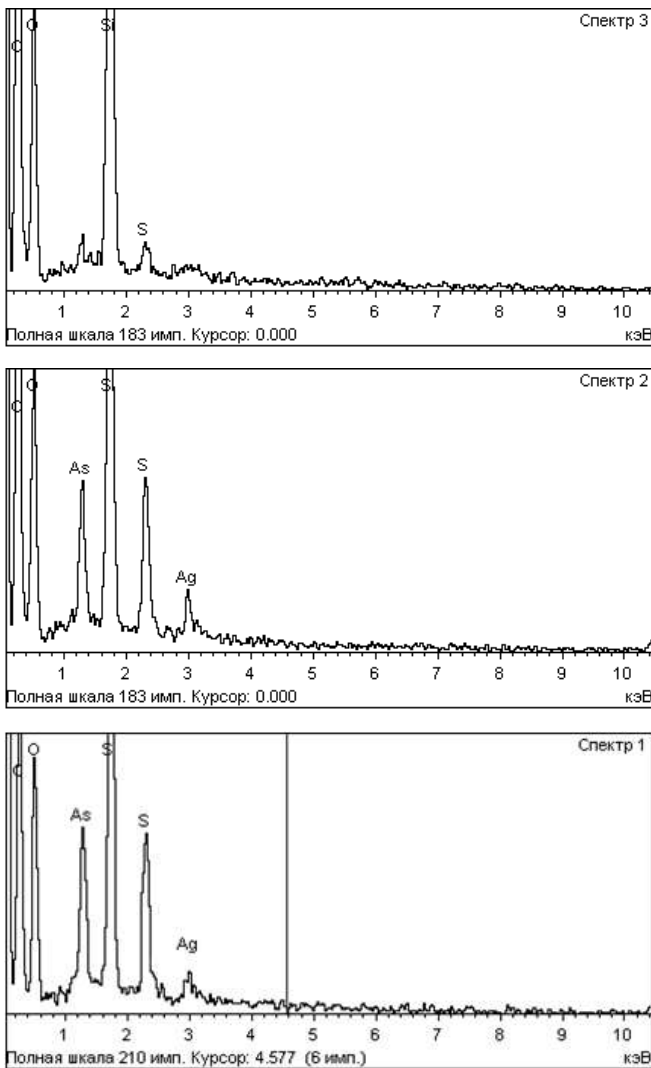


Рис. 2. Локальний рентгеноспектральний аналіз уреасил/ $\text{As}_2\text{S}_3$  композиту з дозою  $1,0 \cdot 10^{17} \text{Ag}^+/\text{см}^2$  в області матриці (верхній, спектр 3), кластера (середній, спектр 2) та з дозою  $5,0 \cdot 10^{16} \text{Ag}^+/\text{см}^2$  в області кластера (нижній, спектр 1).

що сприяють зв'язуванню срібла. Ймовірність адсорбції Ag на таких кластерах значно більша ніж ймовірність зв'язування іонів срібла між собою.

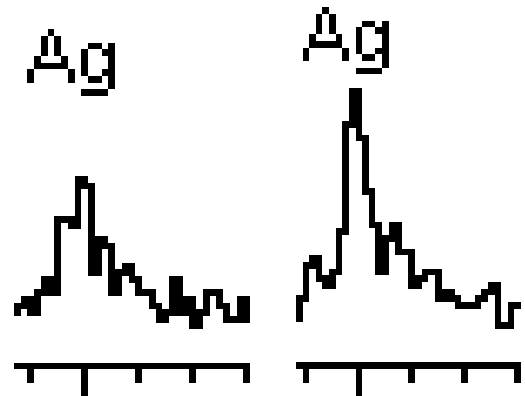


Рис. 3. Локальний рентгеноспектральний аналіз Ag для уреасил/ $\text{As}_2\text{S}_3$  композиту з дозами  $5,0 \cdot 10^{16} \text{Ag}^+/\text{см}^2$  (зліва) та  $1,0 \cdot 10^{17} \text{Ag}^+/\text{см}^2$  (справа).

Розроблено модель, що дає дозову залежність накопичення адсорбованих іонів Ag на халькогенідних кластерах  $\text{As}_2\text{S}_3$ . Згідно цієї моделі кінетика імплантованих іонів Ag визначається трьома процесами: 1) надходженням в матрицю імплантованих іонів, 2) коагуляцією імплантованих іонів з утворенням кластерів Ag (ймовірність  $\alpha$ ) та 3) адсорбцією халькогенідними кластерами іонів Ag з утворенням гібридних кластерів  $\text{As}_2\text{S}_3+\text{Ag}$  (ймовірність  $\beta$ ), де  $\alpha \ll \beta$ . Це співвідношення зумовлено тим, що кластери  $\text{As}_2\text{S}_3$  мають достатню кількість вільних валентностей (хімічних зв'язків),

Рівноважна щільність імплантованих іонів Ag дорівнює:  $n_0 = I\tau$ ,  $\tau = \beta^{-1}$ . Відповідно до моделі, така ж щільність іонів Ag,  $n_1$ , у шарі, прилеглому до халькогенідного кластеру, що пояснюється швидкою радіаційно-стимульованою дифузією Ag у плівці під час імплантації. Тобто:  $n_1 = n_0$ . Позначимо число іонів Ag, адсорбованих халькогенідними кластерами через  $n$ , а число вільних валентностей на халькогенідних кластерах через  $N \sim N_0$ . Тоді можна записати кінетичні рівняння:

$$dn/dt = \beta n_1 N = IN, \quad (1)$$

$$-dN/dt = \beta n. \quad (2)$$

Наближений розв'язок рівнянь (1) і (2) для випадку  $\beta \sqrt{It} < 1$  має вигляд:  $n \approx \sqrt{It}$  або  $n \approx \sqrt{ID}$ . Це означає, що в нашому наближенні має місце більш сильна залежність накопичення адсорбованих іонів Ag у халькогенідних кластерах від іонної дози,  $D$ , ніж від потужності дози,  $I$ .

У **четвертому розділі** викладаються результати дослідження взаємодії іонів Au з органічними наноструктурами та можливість створення біосенсорних систем на основі досліджуваних полімерних матеріалів. В цьому розділі розглядається і підкреслюється важливість застосування полімерних матеріалів як матриць, у яких зручно утримувати іммобілізований фермент. Такий підхід є інноваційним у конструюванні амперометричних біосенсорів.

У роботі вивчено роль наночастинок золота (Au-НЧ) для іммобілізації ферменту при створенні амперометричних біосенсорів. Використовувалися Au-НЧ, отримані

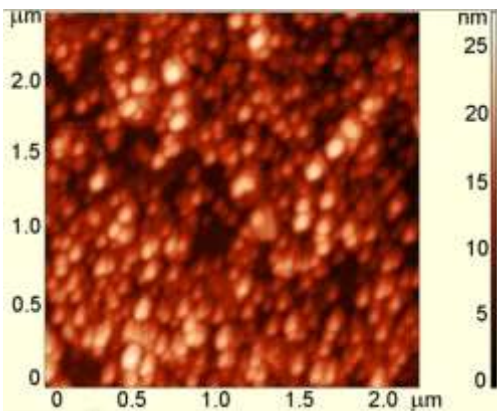
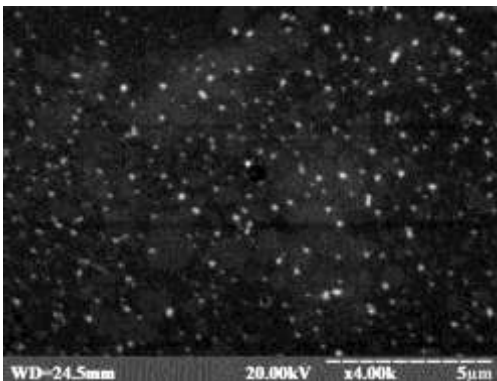


Рис. 5. СЕМ зображення наночастинок золота на графітових підкладках (зверху) та АСМ зображення наночастинок золота (знизу).

хімічним шляхом у відділі аналітичної біотехнології Інституту біології клітини НАН України. Досліджувався характер взаємодії Au-НЧ з лакказою в залежності від їх структури і розмірів. На рис. 4 представлені результати рентгеноспектрального аналізу, які підтверджують, що в експерименті використано частинки чистого золота. Також на рис. 5 видно зображення Au-НЧ на графітових підкладках.

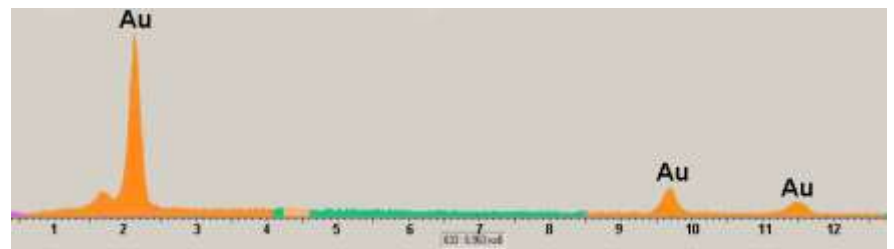


Рис. 4. Рентгеноспектральний аналіз синтезованих наночастинок золота.

Дослідження показали підвищення чутливості біоелектродів в амперометричних біосенсорах на основі лаккази з використанням Au-НЧ, зв'язаних з ферментом. Основою в цьому випадку є полімер уреасил/ $As_2S_3$ . Таким чином утворюється система полімер-фермент-металеві наночастинок, яка забезпечує функціонування сенсора.



Було важливо встановити, яке співвідношення об'ємів наночастинки і ферменту при їх зв'язуванні є оптимальним. Результати представлені на рис. 6. Видно, що зростання об'єму ферменту, який зв'язується з наночастинкою Au, є пропорційним розміру наночастинки. Однак залежність є нелінійною. Об'єм ферменту зростає швидше об'єму наночастинки. Це важливо враховувати у зв'язку з тим, що надмірне зростання об'єму ферменту негативно позначається на чутливості сенсора (табл. 1).

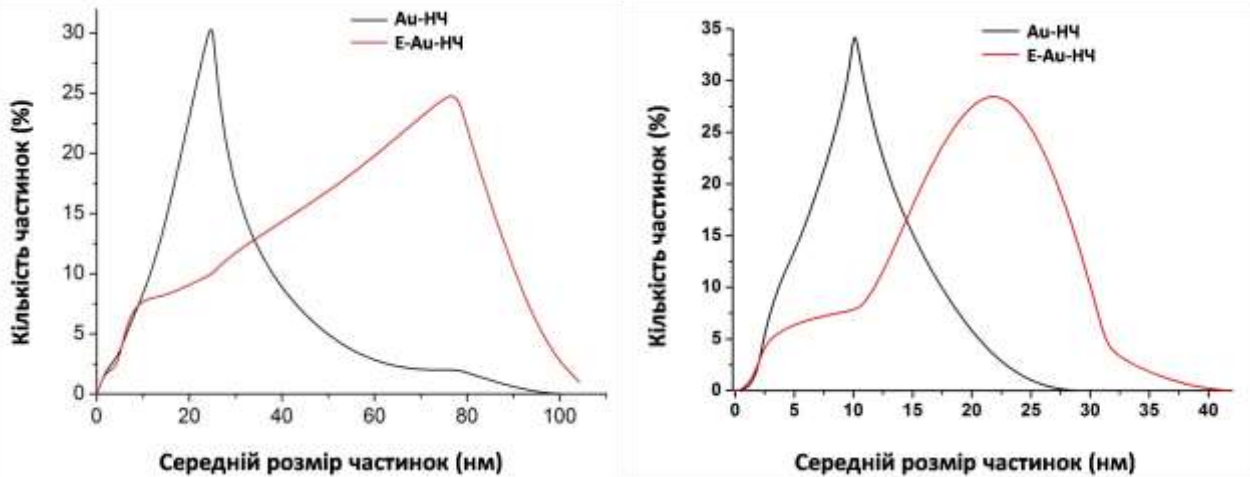


Рис. 6. Розподіл на основі даних АСМ за розмірами наночастинок золота не зв'язаних з ферментом (Au-НЧ) та наночастинок золота зв'язаних з ферментом (E-Au-НЧ): 20-80 нм (зліва) та 10-25 нм (справа).

Таблиця 1. Ферментативна активність лаккази в залежності від розміру наночастинок золота.

| Розмір наночастинок золота не зв'язаних з ферментом, $d_1$ (нм) | Розмір наночастинок золота зв'язаних з ферментом, $d_2$ (нм) | Відносна зміна, $(d_2-d_1)/d_1$ (відн. од.) | Ферментативна активність лаккази у вихідному стані, $A_1$ (Од./мл) | Ферментативна активність лаккази, зв'язаної з наночастинками золота, $A_2$ (Од./мл) | Відносна зміна, $(A_2-A_1)/A_1$ (відн. од.) |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 10                                                              | 25                                                           | 1,5                                         | $39,4 \pm 0,1$                                                     | $82,0 \pm 1,2$                                                                      | 1,08                                        |
| 20                                                              | 80                                                           | 3,0                                         | $230 \pm 1,1$                                                      | $335 \pm 4,1$                                                                       | 0,46                                        |

Відомо, що каталітичні властивості наночастинок Au виражені найкращим чином, якщо наночастинки зберігають структуру кристалу. У зв'язку з цим було проведено рентгеноструктурний аналіз наночастинок. Спектр дифракції рентгенівських променів досліджували в далекій кутовій області ( $10-80^\circ$ ). На рентгенограмі (рис. 7) проявляються рефлекси (111), (200), (220), (311) та (222), типові для кубічної гранецентрованої решітки золота. Середній розмір кристалітів визначали по розширенню найбільш інтенсивної і окремо розміщеної лінії (111) за методикою для полікристалічних твердих тіл згідно з рівнянням Шерера:  $D = (0.9\lambda)/(B\cos\theta)$ , де  $\theta$  – брегівський кут,  $^\circ$ ;  $\lambda$  – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, нм;  $B$  – розширення піку. Розмір наночастинок Au, визначений на дифрактометрі ( $8,1 \pm 0,7$  нм), відповідає результатам, отриманим за допомогою АСМ.

Таким чином, знайдено нові подальші перспективи використання полімерів на основі досліджуваних уреасилікатних матриць при конструюванні амперометричних біосенсорів. За допомогою методу позитронної анігіляційної спектроскопії та експерименту набування встановлена кореляція між сітковими властивостями біорозпізнаючого шару (а саме, вільний об'єм  $V_h$  при температурі склування  $T_g$  та коефіцієнти теплового розширення порожнин вільного об'єму  $\alpha_{F1}$  та  $\alpha_{F2}$  в областях нижче і вище  $T_g$ , і їх різниця ( $\alpha_{F2} - \alpha_{F1}$ ), а також щільність зшивання полімерних

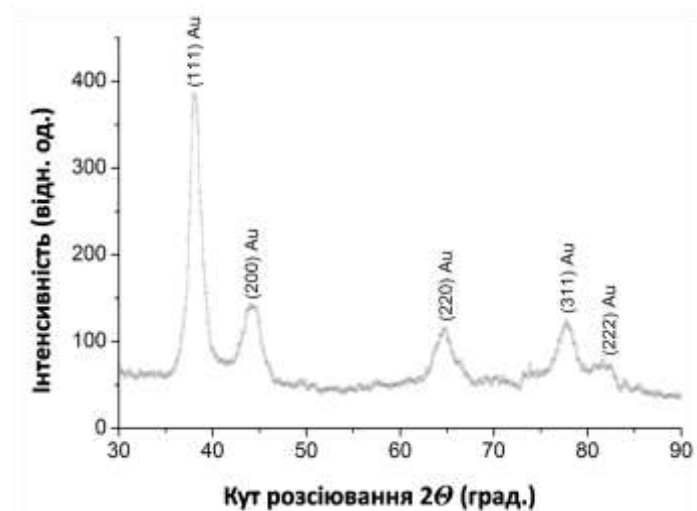


Рис. 7. Рентгенограма наночастинок золота.

уреасилікатних полімерних матриць та їх композитів з металевими наночастинками і халькогенідними кластерами.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі шляхом проведення комплексного дослідження фізичних властивостей органічно-неорганічних композитних полімерних матриць з наночастинками срібла та золота і халькогенідними кластерами одержано основні результати та зроблено висновки, які полягають у наступному:

1. Встановлено закономірності еволюції іонів срібла, імплантованих у чисту полімерну матрицю і полімерну матрицю, яка містить у собі халькогенідні кластери. Шляхом використання локального рентгеноспектрального аналізу встановлено, що імплантовані іони срібла адсорбуються кластерами  $As_2S_3$ . Таким чином утворюються гібридні системи  $As_2S_3+Ag$ , які відіграють важливу роль при створенні нових амперометричних біосенсорів.
2. Запропоновано кінетичну модель формування гібридних систем  $As_2S_3+Ag$  у полімерній матриці. При цьому враховується роль радіаційно-стимульованої дифузії імплантованих іонів срібла, завдяки якій встановлюється стаціонарний рівномірний розподіл іонів срібла в процесі іонної імплантації. Таким чином в шарах, що оточують халькогенідні кластери, щільність іонів така ж, як в навколишньому просторі. Рішення кінетичних рівнянь дає дозову залежність накопичення адсорбованих іонів  $Ag$  у халькогенідних кластерах і формування кластерів  $As_2S_3+Ag$ .
3. Проведено дослідження взаємодії наночастинок  $Au$  з ферментом лакказою. Визначено оптимальне співвідношення об'ємів наночастинки і ферменту. Встановлена нелінійна залежність між тими об'ємами, за допомогою якої можна

ланцюгів) на основі чистого уреасилу та уреасил/ $As_2S_3$  композиту та біосенсорними характеристиками (зокрема, максимальний струм насичення  $I_{max}$ , діапазон лінійності, нахил калібрувальної кривої  $B$  та чутливість біоелектродів), отриманими за допомогою методів амперометрії. Одержані результати вказують на широкі можливості прогнозованого конструювання амперометричних біосенсорів з необхідними та керованими операційними параметрами на основі органічно-неорганічних

регулювати об'єм зв'язаного ферменту, від якого залежить його каталітична активність.

4. Вивчено каталітичні властивості наночастинок золота в залежності від їх розміру та структури. Встановлено, що ферментативний ефект збільшується при зменшенні розмірів наночастинок золота при умові збереження їх кристалічної структури. У зв'язку з тим, проведено рентгеноструктурний аналіз наночастинок золота для підтвердження їх кристалічної структури.
5. Дослідження показали підвищення чутливості біоелектродів амперометричних біосенсорів на основі лаккази з використанням наночастинок золота зв'язаних з ферментом. Ці біонаночастинок з'єднуються з полімерною матрицею композиту уреасил/ $\text{As}_2\text{S}_3$ , утворюючи систему полімер-фермент-металеві наночастинок, яка забезпечує функціонування сенсора.
6. Показано, що виявлені властивості наночастинок срібла і золота можуть бути використані для вдосконалення та створення нових біосенсорних систем.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ ВИКЛАДЕНІ В НАСТУПНИХ ПУБЛІКАЦІЯХ

### Статті:

1. Kavetskyu T., Smutok O., Gonchar M., Demkiv O., Klepach H., **Kukhazh Y.**, Šauša O., Petkova T., Boev V., Ilcheva V., Petkov P., Stepanov A.L. Laccase-containing ureasil-polymer composite as the sensing layer of an amperometric biosensor // Journal of Applied Polymer Science. – 2017. – V. 134. – P. 45278(1-7). (IF – 1,901, Scopus, WoS) *(Здобувачем спільно зі співавторами проведено дослідження, взято участь в аналізі отриманих даних, написанні та оформленні публікації)*
2. Kavetskyu T., Šauša O., Čechová K., Švajdlenková H., Mat'ko I., Petkova T., Boev V., Ilcheva V., Smutok O., **Kukhazh Y.**, Gonchar M. Network properties of ureasil-based polymer matrixes for construction of amperometric biosensors as probed by PALS and swelling experiments // Acta Physica Polonica A. – 2017. – V. 132. – N 5. – P. 1515-1518. (IF – 0,857, Scopus, WoS) *(Здобувачем спільно з науковим керівником сформульовано ідею цієї роботи, проведено структурні дослідження методом позитронної анігіляційної спектроскопії та обробку результатів, взято участь в написанні та оформленні публікації)*
3. Kavetskyu T., Stasyuk N., Smutok O., Demkiv O., **Kukhazh Y.**, Hoivanovych N., Boev V., Ilcheva V., Petkova T., Gonchar M. Improvement of amperometric laccase biosensor using enzyme-immobilized gold nanoparticles coupling with ureasil polymer as a host matrix // Gold Bulletin. – 2019. – V. 52. – N 2. – P. 79-85. (IF – 1,767, Scopus, WoS) *(Здобувачем спільно з науковим керівником та співавторами сформульовано ідею цієї роботи, спільно зі співавторами проведено основні дослідження, взято участь в аналізі отриманих даних, написанні та оформленні публікації)*
4. Kavetskyu T., **Kukhazh Y.**, Zubrytska K., Smutok O., Demkiv O., Gonchar M., Šauša O., Švajdlenková H., Kasetaitė S., Ostrauskaite J., Boev V., Ilcheva V., Petkova T. Controlling the network properties of polymer matrices for improvement of amperometric enzyme biosensors: Contribution of positron annihilation // Acta Physica Polonica A. – 2020. – V. 137. – N 2. – P. 246-249. (IF – 0,857, Scopus, WoS)

*(Здобувачем спільно з науковим керівником сформульовано ідею цієї роботи, проведено структурні дослідження методом позитронної анігіляційної спектроскопії та обробку результатів, взято участь в написанні та оформленні публікації)*

5. Kavetskyu T., Boev V., Ilcheva V., **Kukhazh Y.**, Smutok O., Pan'kiv L., Šauša O., Švajdlenková H., Tatchev D., Avdeev G., Gericke E., Hoell A., Rostamnia S., Petkova T. Structural and free volume characterization of sol-gel organic-inorganic hybrids, obtained by co-condensation of two ureasilicate stoichiometric precursors // Journal of Applied Polymer Science. – 2021. – P. e50615(1-10), DOI: 10.1002/app.50615. (IF – 2,520, Scopus, WoS) *(Здобувачем спільно з науковим керівником та співавторами сформульовано ідею цієї роботи, проведено структурні дослідження методом позитронної анігіляційної спектроскопії та обробку результатів, взято участь в написанні та оформленні публікації)*

### **Розділи в монографіях:**

6. Kavetskyu T.S., Borc J., **Kukhazh Y.Y.**, Stepanov A.L. The influence of low dose ion-irradiation on the mechanical properties of PMMA probed by nanoindentation (Chapter 7) // Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security; Eds. P. Petkov, D. Tsiulyanu, W. Kulisch, C. Popov. NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology; Dordrecht: Springer. – 2015. – P. 65-71. (Scopus) *(Здобувачем спільно зі співавторами проведено дослідження, взято участь в аналізі отриманих даних, написанні та оформленні публікації)*
7. Kavetskyu T.S., Smutok O., Gonchar M., Šauša O., **Kukhazh Y.**, Švajdlenková H., Petkova T., Boev V., Ilcheva V. Ureasil-based polymer matrices as sensitive layers for the construction of amperometric biosensors (Chapter 30) // Advanced Nanotechnologies for Detection and Defence against CBRN Agents; Eds. P. Petkov, D. Tsiulyanu, C. Popov, W. Kulisch. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics; Dordrecht: Springer. – 2018. – P. 309-316. (Scopus) *(Здобувачем спільно зі співавторами проведено дослідження, взято участь в аналізі отриманих даних, написанні та оформленні публікації)*
8. Kavetskyu T.S., Švajdlenková H., **Kukhazh Y.**, Šauša O., Čechová K., Maťko I., Hoivanovych N., Dytso O., Petkova T., Boev V., Ilcheva V. Swelling behavior of organic-inorganic ureasil-based polymers (Chapter 32) // Advanced Nanotechnologies for Detection and Defence against CBRN Agents; Eds. P. Petkov, D. Tsiulyanu, C. Popov, W. Kulisch. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics; Dordrecht: Springer. – 2018. – P. 333-338. (Scopus) *(Здобувачем спільно зі співавторами проведено дослідження, взято участь в аналізі отриманих даних, написанні та оформленні публікації)*
9. Kavetskyu T., **Kukhazh Y.**, Stasyuk N., Smutok O., Demkiv O., Pan'kiv I., Kulinska O., Kavchak V., Gonchar M., Stepanov A. Using metal nanoparticles in biosensing // Acta Carpathica 31-32; Eds. J. Gąsior, S. Voloshanska, B. Alvarez, N. Hoivanovych, V. Fil, V. Stakhiv; Rzeszów: Department of Soil Science, Environmental Chemistry and Hydrology Faculty of Biology and Agriculture, University of Rzeszow with Faculty of Biology and Natural Science, Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University. – 2019. – P. 97-106. *(Здобувачу належить ідея, теоретичне*

*обґрунтування і опис кінетичної моделі накопичення іонів Ag у композитній плівці уреасил/As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, спільно зі співавторами проведено дослідження, взято участь в аналізі отриманих даних, написанні та оформленні публікації)*

10. Smutok O., Kavetskyu T., **Kukhazh Y.**, Zubrytska K., Kravtsiv M., Mushynska O., Nykolaishyn-Dytso O., Serkiz R., Voloshanska S., Gonchar M. Non-invasive L-lactate analysis of human liquids using a third generation biosensor based on gold nanolayer and flavocytochrome *b*<sub>2</sub> (Chapter 1) // Human Health: Realities and Prospects. Monographic series. Volume 4. "Health and Biosensors"; Eds. N. Skotna, S. Voloshanska, T. Kavetskyu, O. Smutok, M. Gonchar; Drohobych: Posvit. – 2019. – P. 8-20. *(Здобувачем взято участь в аналізі отриманих даних, написанні та оформленні публікації)*
11. Demkiv O., Smutok O., Kavetskyu T., Banah S., **Kukhazh Y.**, Zubrytska K., Klepach H., Gonchar M. Laccase as a perspective tool for monitoring and detoxication of phenolic environmental pollutions (Chapter 2) // Human Health: Realities and Prospects. Monographic series. Volume 4. "Health and Biosensors"; Eds. N. Skotna, S. Voloshanska, T. Kavetskyu, O. Smutok, M. Gonchar; Drohobych: Posvit. – 2019. – P. 21-34. *(Здобувачем взято участь в аналізі отриманих даних, написанні та оформленні публікації)*
12. Kavetskyu T., **Kukhazh Y.**, Zubrytska K., Starchevskyu M., Šauša O., Švajdlenková H., Smutok O., Demkiv O., Gonchar M. Novel polymer matrixes for construction of laccase-based amperometric biosensors as probed by positrons and swelling (Chapter 4) // Human Health: Realities and Prospects. Monographic series. Volume 4. "Health and Biosensors"; Eds. N. Skotna, S. Voloshanska, T. Kavetskyu, O. Smutok, M. Gonchar; Drohobych: Posvit. – 2019. – P. 45-56. *(Здобувачем спільно з науковим керівником сформульовано ідею цієї роботи, спільно зі співавторами проведено дослідження, взято участь в написанні та оформленні публікації)*
13. Kavetskyu T., Fink D., Kiv A., Bondaruk Yu., Šauša O., **Kukhazh Y.**, Zubrytska K., Smutok O., Gonchar M. Polymer lattice and track nanostructures to create novel biosensors (Chapter 19) // Advanced Nanomaterials for Detection of CBRN; Eds. J. Bonca, S. Kruchinin. NATO Science for Peace and Security Series A: Chemistry and Biology; Dordrecht: Springer. – 2020. – P. 267-273. (Scopus) *(Здобувачем взято участь в аналізі отриманих даних, написанні та оформленні публікації)*

#### **Матеріали та тези доповідей на наукових конференціях:**

1. Kavetskyu T.S., Borc J., **Kukhazh Y.Y.**, Stepanov A.L. The influence of low dose of ion-irradiation on mechanical properties of polymethylmethacrylate probed by nanoindentation // NATO Advanced Study Institute "Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security" (Sozopol, Bulgaria, 29 May - 6 June, 2014) Book of Abstr. – Sozopol, 2014. – P. 14.
2. Kavetskyu T.S., **Kukhazh Y.Y.**, Borc J., Stepanov A.L. Nanoindentation study of boron-ion implanted polymethyl-methacrylate with ultra nano hardness tester: Methodological aspects // Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems / Materials of the XV International Conference ICPTTFN-XV (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 11-16 May, 2015) Conference Materials. – Ivano-Frankivsk, 2015. – P. 103.

3. Kavetsky T.S., **Kukhazh Y.Y.**, Borc J., Stepanov A.L. Nanoindentation of boron-ion implanted polymethylmethacrylate up to 1100 nm indentation depth // XXII International Conference “Ion-Surface Interactions (ISI-2015)” (Moscow, Russia, 20-24 August, 2015) Proceedings. – Moscow, 2015. – V. 2. – P. 132-135.
4. Kavetsky T.S., **Kukhazh Y.Y.**, Borc J., Stepanov A.L. Impact of boron-ion-irradiation on the mechanical properties of PMMA: Nanoindentation study in the 300-1100 nm depth // IX International Conference on Topical Problems of Semiconductor Physics (Truskavets, Ukraine, 16-20 May, 2016) Book of Abstr. – Truskavets, 2016. – P. 82-83.
5. Kavetsky T., Smutok O., Gonchar M., Demkiv O., Klepach H., **Kukhazh Y.**, Sausa O., Petkova T., Boev V., Ilcheva V., Petkov P., Stepanov A.L. Urea-silicate composite with chalcogenide particles as a perspective polymer matrix for construction of amperometric biosensors // IV International Conference on Oxide and Non-Oxide Materials for Optoelectronics and Energy Applications (ICONMO-4) (Borovetz, Bulgaria, 16-19 March, 2017) Book of Abstr. – Borovetz, 2017. – P. 26.
6. Kavetsky T., **Kukhazh Y.**, Borc J., Stepanov A.L. Nanoindentation of PMMA nanocomposites formed by boron-ion implantation // IV International Conference on Oxide and Non-Oxide Materials for Optoelectronics and Energy Applications (ICONMO-4) (Borovetz, Bulgaria, 16-19 March, 2017) Book of Abstr. – Borovetz, 2017. – P. 27.
7. Kavetsky T., **Kukhazh Y.**, Kravtsiv M., Zubrytska K., Mushynska O., Beyba T., Stepanov A. SRIM simulation of low-energy ion bombardment into PMMA matrix // International Scientific and Technical Conference “Laser Technologies. Lasers and Their Application” (Truskavets, Ukraine, 7-9 June, 2017) Conference Materials. – Truskavets, 2017. – P. 151-153.
8. Kavetsky T., Šauša O., Čechová, Švajdlenková H., Maťko I., Petkova T., Boev V., Ilcheva V., Smutok O., **Kukhazh Y.**, Gonchar M. Network properties of ureasil-based polymer matrixes for construction of amperometric biosensors as probed by PALS and swelling experiments // 12<sup>th</sup> International Workshop on Positron and Positronium Chemistry (PPC12) (Lublin, Poland, 28 August - 1 September, 2017) Book of Abstr. – Lublin, 2017. – P. O13.
9. Kavetsky T., **Kukhazh Y.**, Šauša O., Čechová K., Švajdlenková H., Maťko I., Petkova T., Boev V., Ilcheva V. Swelling behavior of organic-inorganic ureasil-based polymers // NATO Advanced Study Institute “Advanced Technologies for Detection and Defence Against CBRN Agents” (Sozopol, Bulgaria, 12-20 September, 2017) Book of Abstr. – Sozopol, 2017. – P. 4.5-9.
10. Kavetsky T., Smutok O., Gonchar M., Demkiv O., Klepach H., **Kukhazh Y.**, Šauša O., Petkova T., Boev V., Ilcheva V., Petkov P., Stepanov A.L. Ureasil-based polymer matrices as sensitive layers for construction of amperometric biosensors for monitoring the level of wastewater pollution // NATO Advanced Study Institute “Advanced Technologies for Detection and Defence Against CBRN Agents” (Sozopol, Bulgaria, 12-20 September, 2017) Book of Abstr. – Sozopol, 2017. – P. 5.2-2.
11. Kavetsky T., Smutok O., Gonchar M., Leshko R., **Kukhazh Y.**, Kravtsiv M., Zubrytska K., Mushynska O., Šauša O., Švajdlenková H., Petkova T., Boev V.,

- Ilcheva V. Novel polymer matrixes for construction of amperometric biosensors // 18<sup>th</sup> Israel Materials Engineering Conference (IMEC-18) (Leonardo Club Hotel Dead Sea, Israel, 6-8 February, 2018) Book of Abstr. – Dead Sea, 2018. – <https://events.eventact.com/ProgramView2/Agenda/Lecture?id=168155&code=3246517>.
12. Kavetsky T., Smutok O., Gonchar M., **Kukhazh Y.**, Šauša O., Švajdlenková H., Petkova T., Boev V., Ilcheva V., Kasetaitė S., Ostrauskaite J. Correlation between network properties of polymer matrix and parameters of amperometric enzyme biosensor based on polymer matrix // 8<sup>th</sup> International Scientific and Technical Conference “Sensor Electronics and Microsystem Technologies (SEMST-8)” (Odessa, Ukraine, 28 May - 1 June, 2018) Book of Abstr. – Odessa, 2018. – P. 49.
  13. Kavetsky T., Smutok O., Gonchar M., **Kukhazh Y.**, Šauša O., Švajdlenková H., Petkova T., Boev V., Ilcheva V. Novel ureasil-based polymers for construction of amperometric enzyme biosensors // Composite Materials Congress & Biosensors and Bioelectronics Materials Symposium 2018 (CMC-BBS 2018) (Stockholm, Sweden, 3-6 June, 2018) Proceedings & Abstr. Book. – Stockholm, 2018. – DOI: 10.5185/cmc2018.
  14. Kavetsky T., Smutok O., Gonchar M., **Kukhazh Y.**, Šauša O., Švajdlenková H., Petkova T., Boev V., Ilcheva V., Kasetaitė S., Ostrauskaite J. Amperometric enzyme biosensors based on novel organic-inorganic and photocross-linked polymers // X International Conference “Topical Problems of Semiconductor Physics” (Truskavets, Ukraine, 26-29 June, 2018) Conference Materials. – Truskavets, 2018. – P. 190-192.
  15. Kavetsky T., Smutok O., Gonchar M., **Kukhazh Y.**, Šauša O., Švajdlenková H., Boev V., Ilcheva V., Petkova T. Ureasil-chalcogenide glass organic-inorganic hybrids for construction of amperometric enzymatic biosensors: Recent achievements and future prospects // VIII Ukrainian Scientific Conference on Physics of Semiconductors (USCPS-8) (Uzhhorod, Ukraine, 2-4 October, 2018) Book of Abstr. – Uzhhorod, 2018. – P. 481-482.
  16. Stasyuk N., **Kukhazh Y.**, Hoivanovych N., Smutok O., Demkiv O., Kavetsky T., Gonchar M. Improvement of amperometric laccase biosensor using gold nanoparticles coupling with ureasil polymer as a host matrix // International Conference “Advances in Microbiology and Biotechnology” (Lviv, Ukraine, 29-31 October, 2018) Book of Abstr. – Lviv, 2018. – P. 113.
  17. Kavetsky T., **Kukhazh Y.**, Zubrytska K., Kravtsiv M., Mushynska O., Hoivanovych N., Smutok O., Gonchar M., Demkiv O., Šauša O., Švajdlenková H., Kasetaitė S., Ostrauskaite J., Boev V., Ilcheva V., Petkova T. A role of free-volume and crosslink density in the host polymer matrixes for improvement of operational parameters of amperometric biosensors // V<sup>th</sup> International Conference on Oxide and Non-Oxide Materials for Optoelectronics and Energy Applications (ICONMO-5) (Borovetz, Bulgaria, 20-23 March, 2019) Book of Abstr. – Borovetz, 2019. – P. OP4.
  18. Kavetsky T., **Kukhazh Y.**, Kravtsiv M., Zubrytska K., Mushynska O., Klepach H., Voloshanska S., Smutok O., Demkiv O., Gonchar M. Novel polymer matrixes for construction of third-generation amperometric laccase-based biosensors // II International Scientific Congress SMART SOCIETY 2019, Scientific Conference “Ecology and Health Issues” (Czestochowa, Poland, 11-12 April, 2019) Conference Program. – Czestochowa, 2019. – P. 3.

19. Kavetskyy T., **Kukhazh Y.**, Zubrytska K., Kravtsiv M., Zubrytska O., Fil N., Boev V., Ilcheva V., Petkova T., Kasetaitė S., Ostrauskaite J., Švajdlenková H., Šauša O. Free-volume characteristics of polymers with different crosslink density used for construction of laccase-based amperometric biosensors // 4<sup>th</sup> International Congress on Biomaterials & Biosensors (BIOMATSEN 2019) (Oludeniz/Mugla, Turkey, 12-18 May, 2019) Book of Abstr. – Oludeniz/Mugla, 2019. – P. 132-133.
20. Kavetskyy T., **Kukhazh Y.**, Zubrytska K., Smutok O., Demkiv O., Gonchar M., Šauša O., Švajdlenková H., Boev V., Ilcheva V., Petkova T., Kasetaitė S., Ostrauskaite J. A correlation between network properties of polymer matrix and parameters of amperometric biosensor based on polymer matrix // XVII International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (Ivano-Frankivsk, Ukraine, 20-25 May, 2019) Book of Abstr. – Ivano-Frankivsk, 2019. – P. 95.
21. Kavetskyy T., **Kukhazh Y.**, Zubrytska K., Smutok O., Demkiv O., Gonchar M., Šauša O., Švajdlenková H., Kasetaitė S., Ostrauskaite J., Boev V., Ilcheva V., Petkova T. Controlling the network properties of polymer matrixes for improvement of amperometric enzyme biosensors: Contribution of positron annihilation // 15<sup>th</sup> International Workshop on Slow Positron Beam Techniques and Applications (SLOPOS-15) (Prague, Czech Republic, 2-6 September, 2019) Book of Abstr. – Prague, 2019. – P. 79.
22. Kavetskyy T., **Kukhazh Y.**, Šauša O., Švajdlenková H., Boev V., Ilcheva V., Petkova T. Network properties of ureasil-based polymers with elastic and fragile matrixes studied by positron annihilation and swelling // NATO Advanced Study Institute “Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection Against CBRN Threats” (Sozopol, Bulgaria, 12-20 September, 2019) Book of Abstr. – Sozopol, 2019. – P. 57.
23. Kavetskyy T., Fink D., Kiv A., Donchev I., Šauša O., **Kukhazh Y.**, Zubrytska K., Smutok O., Gonchar M. Polymer lattice and track nanostructures to create novel biosensors // NATO Advanced Research Workshop “Advanced Nanomaterials for Detection of CBRN” (Odessa, Ukraine, 2-6 October, 2019) Conference Programme. – Odessa, 2019. – P. 4.
24. Kavetskyy T., **Kukhazh Y.**, Zubrytska K., Krasnevych E., Zubrytska O., Boev V., Ilcheva V., Petkova T., Kasetaitė S., Ostrauskaite J., Švajdlenková H., Šauša O. Investigating the network properties of polymer matrixes for controlling a functionality of laccase-based amperometric biosensors // 5<sup>th</sup> International Congress on Biomaterials & Biosensors (BIOMATSEN 2020) (Oludeniz/Mugla, Turkey, 14-20 October, 2020) Book of Abstr. – Oludeniz/Mugla, 2020. – P. 11-12.

## АНОТАЦІЯ

**Кухаж Ю.Ю. Металеві наночастинки та халькогенідні кластери у полімерних композитах.** – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка. Південноукраїнський національний педагогічний університет імені К.Д. Ушинського, Одеса, 2021.



Дисертаційна робота присвячена вивченню властивостей металевих наночастинок на основі срібла та золота, а також халькогенідних кластерів, інкорпорованих у полімерну матрицю.

Однією з найбільш важливих проблем біосенсорних технологій є формування біорозпізнаючої мембрани, яка містить іммобілізовані біоелементи, зокрема, ферменти. В останні роки особливий інтерес викликає використання нанорозмірних матеріалів у поєднанні із біоселективними елементами (ферментами) для розробки технологій одержання біонаноматеріалів з каталітичними властивостями. Це зумовлено тим, що основні особливості нанорозмірних матеріалів полягають у тому, що вони мають велику площу поверхні, здатність до адсорбції, утворення міцних зв'язків із адсорбованими частинками та високу електрохімічну активність. Підвищена здатність до іонного обміну дає змогу створення біонаночастинок (зв'язаних ферментів на поверхні наночастинок) з їх подальшим використанням у біосенсоріці. Очікується, що нанокompозитні шари, в яких полімерна матриця є основою, імплантована металевими наночастинками та/чи напівпровідниковими кластерами, добре утримають іммобілізований фермент в середині біорозпізнаючої плівки і матимуть покращені електрохімічні та механічні властивості.

В роботі встановлено закономірності еволюції іонів срібла, імплантованих у чисту полімерну матрицю і полімерну матрицю, яка містить у собі халькогенідні кластери. В результаті іонної імплантації Ag в полімері з інкорпорованими халькогенідними кластерами виявлено формування гібридних систем  $As_2S_3+Ag$ , причому адсорбовані халькогенідними кластерами іони Ag утворюють наночастинки. Встановлено дозову залежність накопичення адсорбованих іонів Ag у халькогенідних кластерах і запропоновано кінетичну модель формування гібридних систем  $As_2S_3+Ag$  у полімерній матриці. Вивчено каталітичні властивості фермента, зв'язаного з наночастинками золота, в залежності від розмірів наночастинок золота і їх структури. Встановлено, що ферментативний ефект посилюється із зменшенням розміру наночастинок золота за умови збереження їх кристалічної структури. Показано, що виявлені властивості наночастинок срібла та золота можуть бути використані для вдосконалення та створення нових біосенсорних систем.

**Ключові слова:** наночастинки срібла та золота, халькогенідні кластери, полімерні композити, ферменти, каталітичні властивості, амперометричні біосенсори.

## АННОТАЦІЯ

**Кухаж Ю.Ю. Металлические наночастицы и халькогенидные кластеры в полимерных композитах.** – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук (доктора философии) по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Дрогобычский государственный педагогический университет имени Ивана Франко. Южноукраинский национальный педагогический университет имени К.Д. Ушинского, Одесса, 2021.

Диссертация посвящена исследованию свойств металлических наночастиц на основе серебра и золота, а также халькогенидных кластеров, инкорпорированных в полимерную матрицу.

Одна из важнейших проблем биосенсорных технологий – формирование биораспознаваемой мембраны, содержащей иммобилизованные биоэлементы, в

частности ферменты. В последние годы особый интерес вызывает использование наноразмерных материалов в сочетании с биоселективными элементами (ферментами) для разработки технологий получения бионаноматериалов с каталитическими свойствами. Это связано с тем, что основными особенностями наноразмерных материалов являются большая площадь поверхности, способность к адсорбции, образование прочных связей с адсорбированными частицами и высокая электрохимическая активность. Повышенная способность к ионному обмену позволяет создавать бионаночастицы (связанные ферменты на поверхности наночастиц) с последующим их использованием в биосенсорах. Слои нанокомпозитов, в которых полимерная матрица является основой, имплантированной металлическими наночастицами и/или полупроводниковыми кластерами, как ожидается, будут хорошо удерживать иммобилизованный фермент в середине биораспознаваемой пленки и иметь улучшенные электрохимические и механические свойства.

В работе установлены закономерности эволюции ионов серебра, имплантированных в чистую полимерную матрицу и полимерную матрицу, содержащую халькогенидные кластеры. В результате имплантации ионов Ag в полимер с инкорпорированными халькогенидными кластерами обнаружено образование гибридных систем  $As_2S_3+Ag$ , при этом ионы Ag, адсорбированные халькогенидными кластерами, образуют наночастицы. Установлена дозовая зависимость накопления адсорбированных ионов Ag в халькогенидных кластерах и предложена кинетическая модель образования гибридных систем  $As_2S_3+Ag$  в полимерной матрице. Изучены каталитические свойства фермента, связанного с наночастицами золота, в зависимости от размера наночастиц золота и их структуры. Обнаружено, что ферментативный эффект увеличивается с уменьшением размера наночастиц золота при сохранении их кристаллической структуры. Показано, что обнаруженные свойства наночастиц серебра и золота могут быть использованы для улучшения и создания новых биосенсорных систем.

**Ключевые слова:** наночастицы серебра и золота, халькогенидные кластеры, полимерные композиты, ферменты, каталитические свойства, амперометрические биосенсоры.

## SUMMARY

**Kukhazh Y.Y. Metal nanoparticles and chalcogenide clusters in polymer composites.** – Manuscript.

Thesis for scientific degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences (Doctor of Philosophy) in specialty 01.04.07 – Solid State Physics. – Drohobych Ivan Franko State Pedagogical University. South-Ukrainian K.D. Ushynsky National Pedagogical University, Odessa, 2021.

Thesis is devoted to the study of the properties of metal nanoparticles based on silver and gold, as well as chalcogenide clusters incorporated into the polymer matrix.

A new direction of analytical technology is the development of biosensors – bioanalytical devices that combine the best features of bioelements (selectivity), as well as physical transducers (high sensitivity and accuracy). One of the most important problems of biosensor technologies is the formation of a biorecognizable membrane that contains immobilized bioelements, in particular enzymes. Biosensors are not only the subject of basic and applied research, but also an important commercial product of industrialized countries.

In recent years, the use of nanosized materials in combination with bioselective elements (enzymes) for the development of technologies for the production of bionanomaterials with catalytic properties is of particular interest. This is due to the fact that the main features of nanosized materials are that they have a large surface area, the ability to adsorb, the formation of strong bonds with adsorbed particles and high electrochemical activity. Increased ability to ion exchange allows the creation of bionanoparticles (bound enzymes on the surface of nanoparticles) with their subsequent use in biosensors. It is expected that the nanocomposite layers, in which the polymer matrix is the base implanted with metal nanoparticles and/or semiconductor clusters, will retain the immobilized enzyme well in the middle of the biorecognizable film and will have improved electrochemical and mechanical properties. It is assumed that the modification of such nanocomposite layer of working electrodes will combine the total ability of nanoparticles/clusters and the enzyme to promote enzymatic and electrochemical reactions, as well as increase the life of the coated bioelectrode.

Development of new polymeric materials with the necessary characteristics and their subsequent application in biosensors is of fundamental importance. The development of nanotechnology allows creating bioselective elements based on metal nanoparticles and semiconductor clusters. Such approaches help to achieve a high concentration of the enzyme in the biorecognizable membrane, and thus expand the range of linearity and increase the sensitivity and selectivity of the biosensor to the studied analytes. Therefore, the study of the properties of metal nanoparticles and semiconductor clusters in polymer composites is an urgent problem, in particular, for the creation of highly efficient biosensor systems.

In the thesis, the regularities of the evolution of silver ions implanted in a pure polymer matrix and a polymer matrix containing chalcogenide clusters are established. By using local X-ray spectral analysis, it is found that implanted silver ions are adsorbed by  $As_2S_3$  clusters. Thus, hybrid systems  $As_2S_3+Ag$  are formed, which play an important role in the creation of new amperometric biosensors. A kinetic model of the formation of hybrid systems  $As_2S_3+Ag$  in a polymer matrix is proposed. This takes into account the role of radiation-stimulated diffusion of implanted silver ions, which establishes a stationary uniform distribution of silver ions in the process of ion implantation. Thus, in the layers surrounding the chalcogenide clusters, the ion density is the same as in the surrounding space. The solution of the kinetic equations gives the dose dependence of the accumulation of adsorbed Ag ions in chalcogenide clusters and the formation of  $As_2S_3+Ag$  clusters. The interaction of Au nanoparticles with the enzyme laccase is studied. The optimal ratio of nanoparticle and enzyme volumes is determined. A nonlinear relationship is established between these volumes by which the volume of bound enzyme on which its catalytic activity depends can be regulated. The catalytic properties of gold nanoparticles depending on their size and structure are studied. It is found that the enzymatic effect increases with decreasing size of gold nanoparticles, provided that their crystal structure is preserved. Therefore, XRD analysis of gold nanoparticles was performed to confirm their crystal structure. Studies showed an increase in the sensitivity of bioelectrodes of laccase-based amperometric biosensors using enzyme-bound gold nanoparticles. These bionanoparticles combine with the polymer matrix of the ureasil/ $As_2S_3$  composite, forming a polymer-enzyme-metal nanoparticles system that enables the sensor to function. It is shown that the discovered properties of silver and gold nanoparticles can be used to improve and create new biosensor systems.

**Keywords:** silver and gold nanoparticles, chalcogenide clusters, polymer composites, enzymes, catalytic properties, amperometric biosensors.

Підписано до друку 25.03.2021 р. Формат 60x90/16.  
Ум. друк. арк. 1. Гарнітура Times New Roman.  
Тираж 100 прим.  
Цифровий лазерний друк. Замовлення № 53.

Друк ПП “Коло”  
Свідоцтво суб’єкта видавничої справи ДК № 498 від 20.06.2001 р.  
вул. П. Орлика, 9/62, м. Дрогобич, Львівська обл., Україна, 82100.  
тел./факс: +380 3244 2-90-60, 3-87-32,  
ел. пошта: [koloopera@gmail.com](mailto:koloopera@gmail.com), [kolodruk@gmail.com](mailto:kolodruk@gmail.com)



