ChemHub – powerful scientific and educational UA-Visegrad tool for the development of green approaches

ChemHub – потужний науковий та освітній українсько-вишеградський інструмент для розвитку зелених підходів

COLLECTIVE MONOGRAPH
КОЛЕКТИВНА МОНОГРАФІЯ

Ужгород

"Патент"

2025

УДК 543+544+546+547+574+378

ChemHub – потужний науковий та освітній українсько-вишеградський інструмент для розвитку зелених підходів. // Колективна монографія під загальною редакцією Василя ЛЕНДЄЛА (автори: Avdeenko A., Danko E., Komarovska-Porokhnyavets O., Konovalova S., Koval G., Levandovskiy I., Lubenets V., Pantyo V., Sharapa D., Stadnytska N., Воробйов С., Команіцький В., Король Н., Кривов'яз А., Кут Д., Кут М., Лендєл В., Малаховська Т., Марійчук Р., Мільович С., Пантьо В., Погодін А., Поп М., Онисько М., Сідей В., Сливка Мар., Сливка Мих., Студеняк Я., Фізер М., Фізер О., Філеп М.). / Електронне видання: eISBN ___-___-____-__-_. Ужгород. В-цтво ТДВ "Патент". – 2025, 380с. Формат А4 (21.0*29.7; 16\1.15).

Колективна монографія сформована за результатами роботи 1-го міжнорадного форуму «Хімія та Екологія: Інновації та Сталий Розвиток для Майбутніх Поколінь», проведеного за підтримка Вишеградського фонду: проєкт № 22330251.

Рекомендовано до друку Редакційно-Видавничою Радою Ужгородського національного університету (протокол № __, за __ _____, 202_); Вченою Радою Навчально-наукового інституту хімії та екології (протокол № 3 за 29 листопада, 2024; протокол № __ за __ _____, 202_) та Вченою Радою Ужгородського національного університету (протокол № __ за ___ _____; 202_).

eISBN ___-___-____-__-_

© ТДВ "Патент", 2025

©Ужгородський національний університет, 2024, 2025

UDC 543+544+546+547+574+378

ChemHub – powerful scientific and educational UA-Visegrad tool for the development of green approaches. // Collective monograph under the general editorship of Vasyl LENDEL (authors: Avdeenko A., Danko E., Komarovska-Porokhnyavets O., Konovalova S., Koval G., Levandovskiy I., Lubenets V., Pantyo V., Sharapa D., Stadnytska N., Vorobyov S., Komanitsky V., Korol N., Kryvovyaz A., Kut D., Kut M., Lendel V., Malakhovska T., Mariychuk R., Milovich S., Pantyo V., Pogodin A., Pop M., Onysko M., Sidey V., Slivka Mar., Slivka Mykh., Studenyak Ya., Fizer M., Fizer O., Filep M.). / Electronic edition: eISBN ___-___-____-__-_. Uzhhorod. Publishing House of ALC "Patent". – 2025, 380p. Format A4 (21.0*29.7; 116\1.15).

Collective Monograph is formed on the results yielded by the 1st International Chemical Hub forum "Chemistry and Ecology Nexus: Igniting Innovation and Sustainability for Future Generations", which was held with the supporting of Visegrad Fundation: Visegrad+ project № 22330251.

Recommended for publication by the Editorial and Publishing Council of Uzhhorod National University (protocol № __, dated _____ __, 202_); the Academic Council of Educational-Scientific Institute of Chemistry and Ecology (protocol № 3, dated November 29, 2024; protocol № __ dated _____ __, 202_) and the Academic Council of Uzhhorod National University (protocol № __, dated _____ __, 202_).

eISBN ___-___-____-__-_

©ALC "Patent", 2025

©Uzhhorod national university, 2024, 2025

Розділ № 1 \ Chapter № 1

Екологічно чистий метод одержання та оптичні параметри Ag-хітин-хітозан нанокомпозитів

МАЛАХОВСЬКА Тетяна[1], ПОГОДІН Артем[1], ФІЛЕП Михайло[1,2], ПОП Михайло[1], КОМАНІЦЬКИЙ Володимир[3], ВОРОБЙОВ Сергій[3,4], СТУДЕНЯК Ярослав[1], МАРІЙЧУК Руслан[5]

[1]ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Ужгород, Україна, official@uzhnu.edu.ua
[2]Закарпатський угорський інститут ім. Ф. Ракоці II, Берегово, Україна, foiskola@kmf.org.ua
[3] Університет ім. П.Й. Шафаріка, Кошице, Словаччина
[4] Інститут експериментальної фізики національної академії наук Словаччини, Кошице, Словаччина
[5]Пряшівський університет, Пряшів, Словаччина

Надіслано: 1.10.2024
Прийнято до друку: 29.11.2024, протокол № 3 Вченої Ради ННІХЕ
Розміщено препрінт онлайн: 05.12.2024

Ключові слова: Нанокомпозити, Хітин, Хітозан, Оптичні властивості, Електронна мікроскопія, Спектральні методи дослідження.

Вступ

Завдяки швидкому розвитку електроніки популярним є прогрес в області мініатюризації, автономності, стабільності та довговічності. Все це обумовлює актуалізацію досліджень можливостей застосування наночастинок. Нанорозмірні частинки являють собою перехідну ланку між об'ємними матеріалами та молекулярними або атомними структу-

рами [1-3], властивості яких є суттєво відмінними від об'ємних матеріалів. Нанокомпозити – широкий клас функціональних матеріалів, що привертає значу увагу завдяки великій варіативності складів, значній залежності властивостей від будови наночастинок, їх морфології та методів синтезу. Все це зумовлює широкий простір для перспективного використання наночастикок, що не обмежується тільки технологіями на основі їх фізичних властивостей – магнітних, оптичних та електричних, але і відкриває перспективи для застосування їх у якості каталізаторів, біосенсорів, у медицині (антибактеріальні та протигрибкові засоби, діагностика захворювань) сільському господарстві, харчовій технології і т.д. [1-9]. Широке комерційне застосування наноматеріалів (від продуктів повсякденного вжитку (креми, полімерні наповнювачі, покриття) і до енергозберігаючих та енергоперетворюючих технологій [1, 6-12]) спонукає до подальших досліджень в області наноматеріалів.

Серед неорганічних наночастинок (НЧ), науковий та практичний інтерес зберігається до металевих [13,14], в першу чергу до благородних металів Ag [15-17], Pt [18,19], Au [20], Cu [21,22], що пов'язано з високою біоактивністю цих металів. Перевагами даних металів є низька токсичність, стійкість у водних/неводних розчинах, здатність до функціоналізації в залежності від потреб. Комерційно найбільш поширеними є срібні наночастинки (далі Ag-НЧ), що пов'язано як з доступністю даного металу, так і з унікальними властивостями Ag-НЧ. Завдяки добре відомим характеристикам локалізованого поверхневого плазмонного резонансу (ЛППР) Ag-НЧ володіють чіткими смугами поглинання, знаходження яких регулюється розміром та морфологією частинок, що застосовується при виготовлені оптичних сенсорів [23-27]. Чітко виражені антибактеріальні властивості Ag-НЧ [16, 28, 29] зумовлюють їх використання в очистці води [30-32], зберіганні продуктів харчування [33-35], текстильній промисловості [36-38]. Висока провідність Ag-НЧ є основою для виготовлення електропровідних чорнил та тонкоплівкової електроніки [39-43], електродів у Li-іонних батареях [44-48].

Розміри та морфологія наночастинок є чутливими до умов синтезу –

температура, використаний відновник та стабілізатор, з чим і пов'язана значна кількість досліджень. Найчастіше використовується суто хімічне відновлення або різні техніки фотохімічного, електрохімічного впливу для одержання Ag-НЧ [1-3, 49-55]. Однак постійне збільшення потреб отримання, поряд з їх високою ціною та використанням небезпечних реагентів, зумовлює розвиток таких методів як «зелений» синтез та біохімічні методики [56-63]. «Зелений» синтез через більшу доступність забезпечує альтернативу використанню дорогих реагентів та характеризується біосумісністю, що сприяє розширенню меж застосування отриманих наноматеріалів.

Наноматеріали завдячують прояву нових та кращих властивостей, у порівнянні з об'ємними фазами, завдяки своїм над малим розмірам (<100 нм), великій кількості граничних атомів та високій поверхневій енергії. Але це одночасно є і їх найбільшою проблемою, оскільки наночастинки є термодинамічно не стійкими і схильними до спонтанної агрегації [64-66]. Для підвищення стійкості наночастинок використовуються різні речовини – стабілізатори, до яких відносяться як низькомолекулярні сполуки так і полімери [67-71]. Використання полімерів для одержання наноматеріалів не лише забезпечує високу стабільність за рахунок значного покриття поверхні наночастинки (стеричний фактор), але і дає змогу використовувати полімер у якості матриці для отримання нового класу наноматеріалів – полімерних нанокомпозитів [72-76]. Нанокомпозити – гетерофазні багатокомпонентні матеріали, у яких неорганічні наночастинки розподілені у органічній матриці. Така будова дає змогу отримувати нові матеріали, що поєднують властивості всіх складових частин, а також можливим є підсилення властивостей обох компонентів (синергізм) [75-78]. Можливість модифікації структури полімерів, за рахунок введення нових функціональних груп, дозволяє контрольовано змінювати необхідні властивості (ліофобні/ліофільні властивості поверхні, оптичні, електрофізичні та механічні параметри) для одержання нових матеріалів із спеціалізованими властивостями. Особливістю полімерних нанокомпозитів є їх гнучкість, що

відкриває нові можливості у сфері виробництва електронних пристроїв [75-78].

Стабілізація за допомогою біополімерів та утворення полімерних нанокомпозитів за їх участю повністю підпадає під концепцію «зеленого» синтезу, оскільки у природі існує велика кількість макромолекул. Вони відрізняються своєю доступністю, дешевизною, здатністю до біологічного розкладу та нетоксичністю [79-82]. Серед біополімерів найбільш поширеними є полісахаради, поліпептиди та полінуклеотиди [82, 83].

Варто відмітити, що найбільш поширеним полісахаридом рослинного походження є целюлоза. Наступним – є подібний до целюлози полімер тваринного походження – хітин $(C_8H_{13}O_5N)_n$ (полі-N-ацетил-D-глюкозо-2-амін), що входить до складу зовнішнього панциру всіх членистоногих та клітинних стінок грибів [84, 85]. Хітин володіє жорстким полімерним каркасом і є не розчинним у воді, а лише у сильних кислотах, однак процес розчинення супроводжується його розкладом [86]. Шляхом деацилювання хітину отримують новий амінополісахарид – хітозан (2-аміно-2-дезокси-b-D-глюкан), який на відміну від хітину, розчинний у розведених органічних кислотах (HCOOH, CH_3COOH) [87, 88]. Хітозан є цікавим матеріалом завдяки поширеності в природі, біосумісності, здатності до біологічного розкладу, нетоксичності, зокрема антибактеріальними властивостями, що використовуються у харчовій, медичній, косметичній промисловостях та при очистці води [85, 88-91]. Корисною властивістю хітозану є можливість його отримання у різних формах: плівки, волокна, гелі, смоли, мембрани, губки [91, 92].

Найбільша кількість публікацій дослідження нанокомпозитів на основі хітозану та Ag-НЧ належить до вивчення антибактеріальних та протигрибкивих препаратів [93-96], застосування при очистці води [97], зберігання харчових продуктів [98], у текстильній промисловості [99]. Поєднання гнучкості хітозану з електропровідністю срібла у на-

нокомпозитах використовується у технології виробництва електронних пристроїв [100], електропровідних чорнил [101] та сенсорів [102]. Однак варто зазначити, що дані дослідження стосуються обмеженого концентраційного інтервалу вмісту металу (до 20% Ag-НЧ). Також синтез даних нанокомпозитів проводили змішуванням уже отриманих Ag-НЧ з хітозаном.

Враховуючи значний інтерес до пошуку нових матеріалів та покращення властивостей відомих у сфері енергозберігаючих технологій, у цьому дослідженні було вирішено дослідити простий метод отримання екологічно чистого модифікованого стабілізованого нанокомпозиту на основі хітозану із значною часткою адсорбованих наночастинок срібла у широкому діапазоні концентрацій. Встановити вплив концентрації та розмірів Ag-НЧ на структурні та оптичні властивості одержаних нанокомпозитів [103, 104].

1. Методика отримання нанокомпозитів

Для дослідження використано високочисті речовини: хітозан (ступінь деацетилювання 91.6%), Аргентум нітрат ($AgNO_3$ 99%), Амоній гідроксид (NH_4OH) (25 %), етанова кислота (CH_3COOH 99.8%), аскорбінова кислота ($C_6H_8O_6$ 99.5%). Для приготування робочих розчинів відповідних масових часток (1.67 % Аргентум нітрату, 0.87% аскорбінової кислоти, 10 % етанової кислоти, 10 % амоній гідроксиду) використано бідистильовану воду.

Порошкоподібний хітозан (m ~ 0.25–1 г) розчиняли в 10 % етановій кислоті при постійному перемішуванні при 25 °C, в результаті чого одержано гелеподібний однорідний розчин.

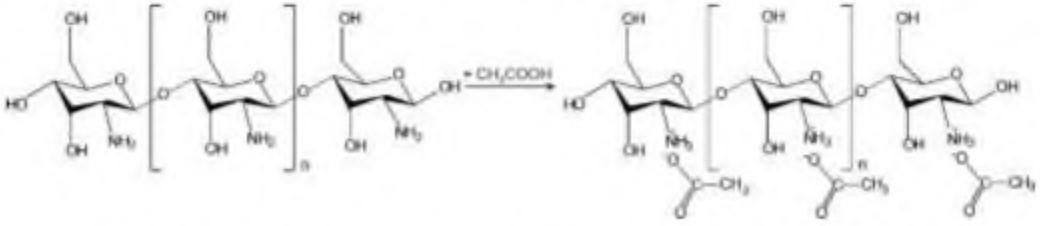

Рис. 1. Утворення ацетату хітозану (Ch-Ac).

Очевидно, що при розчиненні хітозану відбувається утворення ацетату хітозану (Ch-Ac) (Рис. 1) [103, 104].

До одержаних гелеподібних розчинів Ch-Ac додавали необхідну кількість розчину $AgNO_3$, відновлення Ag^+ (Рис.2) 0.87 % розчином аскорбінової кислоти проводили зі швидкістю 0.02 мл/хв при постійному перемішуванні на магнітній мішалці (t=25 °C). Такий режим сприяв виділенню срібла саме у формі наночастинок, з незначним ступенем агрегації.

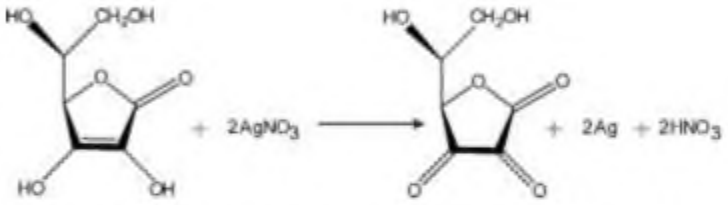

Рис. 2. Процес відновлення Ag^+ до Ag.

В процесі відновлення $Ag^+ \rightarrow Ag^0$, у падаючому світлі, спостерігалася поступова зміна кольору реакційних сумішей: жовтий (9 % Ag^0) → червоний (15-22 % Ag^0) → світло зелений (>22 % Ag^0). Повнота проходження хімічної реакції доведена відсутністю у розчині іонів Ag^+ (відсутність білого осаду AgCl при додаванні KCl). Для виділення композиту на основі хітозану та Ag-НЧ (Ch-AgНЧ) у сухому вигляді, у реакційну суміш було додано необхідну кількість 10 % розчину амоній гідроксиду, що необхідно для нейтралізації етанової кислоти та руйнування органічної солі Ch-Ac (Рис.3.). В подальшому осаджені композити Ch-AgНЧ промивали бідистильованою водою до нейтральної реакції, та висушували на повітрі (t=25 °C).

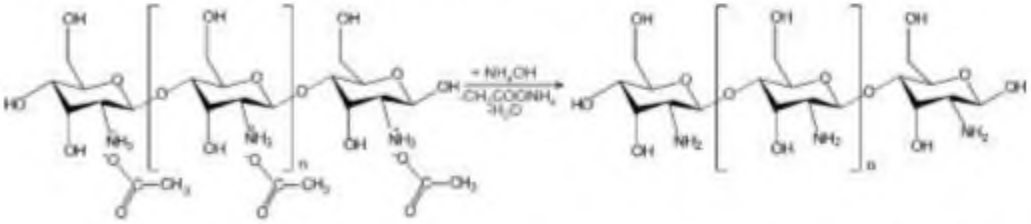

Рис. 3. Виділення композиту на основі хітозану.

Для одержання тонких плівок Ch-AgНЧ композитів, останні розчиняли у 10 % розчині етанової кислоти до одержання гелів. Одержані гелі наносили на підкладки та висушували на повітрі (t=25 °C). В результаті одержано тонкі плівки хітозан-хітинового сополімеру з наночастинками срібла (Ch-Chn-AgНЧ), як на підкладках (скло та кварцове скло) так і в окремому вигляді, з масовою концентрацією Ag^0 (розрахована) в діапазоні від 9 до 80 % (Рис.4.) [103, 104].

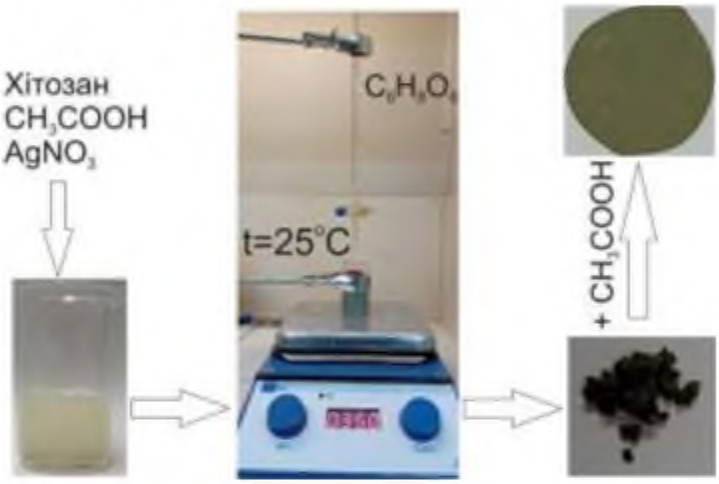

Рис. 4. Схема одержання нанокомпозитних тонких плівок на основі хітозану та AgНЧ (Ch-Chn-AgНЧ).

2. Встановлення складу отриманих нанокомпозитів

2.1. Встановлення структури органічної матриці.

Для встановлення структури органічної матриці у плівці отриманих композитів Ch-Chn-AgНЧ, використовували метод інфрачервоного перетворення Фур'є з ослабленим повним відбиттям та в режимі пропускання (Shimadzu IR Tracer-100 та Shimadzu FTIR-21 Prestige обладнаний ATR-FTIR(ZnSe))).

Аналіз фазової відповідності отриманих композитів Ch-Chn-AgНЧ проведено за допомогою дифрактометра AXRD, оснащеного лінійним Si детектором (DECTRIS MYTHEN2 R 1D) і випромінюванням CuKα (Ni – фільтр) у геометрії Брегга-Брентано (режим сканування кутів

θ/2θ). Діапазон сканування 10°≤2θ≤90° з експозицією 1 с на крок.

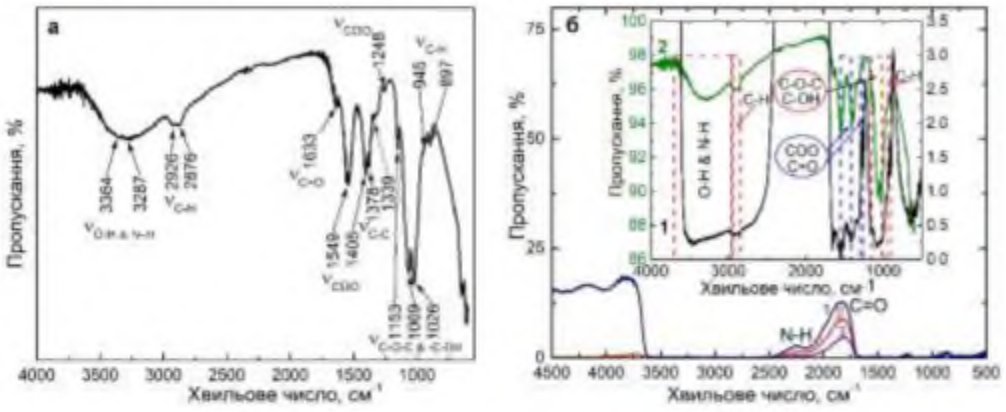

Рис.5. ІЧ-спектр плівки хітозан-хітинового сополімеру Ch-Chn (а), порівняння ІЧ-спектрів плівок хітозан-хітинового сополімеру Ch-Chn в різних режимах (1-пропускання та 2 -відбивання) (б).

На ІЧ спектрах плівки чистого полімеру чітко проявляються смуги, що притаманні полісахаридам (Рис. 5.). Встановлено, що на ІЧ спектрах отриманих композитів спостерігаються характерні коливання груп, що відповідають структурі полісахаридів вихідного хітозану (червоні виділення) і карбоксильним групам (сині акцентування) (вставка до Рис. 5б), використаної в процесі полімеризації карбонової кислоти [103, 104].

На ІЧ спектрах вихідної композитної плівки Ch-Chn (без вмісту Ag-НЧ) у діапазоні від 600 до 4000 $см^{-1}$ спостерігаються характерні смуги, що мають наступні значення (Рис.5а.): смуга 897, 945 $см^{-1}$ відповідає деформаційним коливанням груп С–Н, які наявні в структурі полісахаридів, у ділянці їх відбитків пальців, смуги при 1153, 1069, 1026, $см^{-1}$ відповідають валентним коливанням групи С–О (асиметричні валентні коливання С–О–С піранозного кільця або –С–ОН глікозидного гідроксилу), 1660 $см^{-1}$ – коливанням групи –С=О пептидного зв'язку. Наявні смуги відбивання від 2926 до 2876 $см^{-1}$ відповідають валентним коливанням $–CH_2$ і мають відносно низьку інтенсивність. У високочастотній ділянці спектра (2950–3700 $см^{-1}$) інтерпретація ускладнюється за рахунок накладання смуг валентних коливань гідроксильної групи

(OH) і деформаційних коливань аміногрупи (NH). А саме проявляються широкі смуги відбивання вільних, асоційованих і зв'язаних водневими зв'язками ОН груп та смуги, що відповідають асиметричним і симетричним валентним коливанням аміногрупи. Характерна широка смуга 2926...2876 $см^{-1}$ відповідає валентним коливанням СН метиленової групи [104].

На ІЧ спектрах плівок в режимі пропускання, на основі хітозану та AgНЧ (Рис. 5б.), утворення нових зв'язків не спостерігається, на що вказує відсутність додаткових коливань. Натомість спостерігається суттєве зменшення інтенсивності характеристичних рефлексів, в результаті чого проявляються рефлекси тільки композитів з вмістом Ag^0 9, 22, 34 %. Зниження інтесивності рефлексів пов'язано із зменшенням кількості органічного полімеру в нанокомпозитах від 91 до 21 % [103].

ІЧ спектри плівки чистого полімеру є характерними для хітозану [105] (Рис. 5а.), однак на дифрактограмі плівки полімеру (Рис.6.) встановлено наявність високоінтенсивних рефлексів, які не є характерні структурі хітозану [105]. Це може бути пов'язано з отриманням полімерної плівки не чистого хітозану, а хітозан-хітинового сополімеру [106]. Тобто висушування нанесеного на підкладку розчину хітозану в етановій кислоті, можливо сприяє частковому ацилюванню аміногруп (Рис.7.) [103, 104].

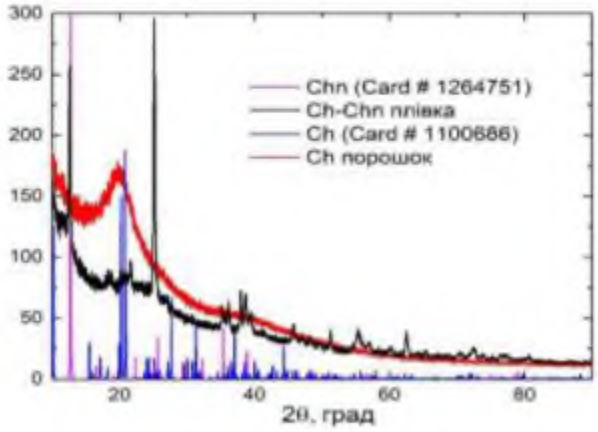

Рис.6. Порівняння дифрактограм порошкоподібного хітозану Ch (чорна лінія) та тонкої плівки Ch-Chn (червона лінія) на його основі.

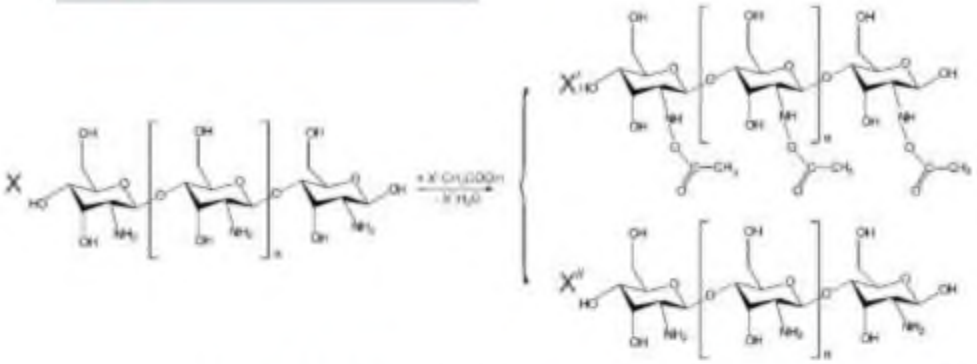

Рис.7. Часткове ацилювання аміногруп хітозану.

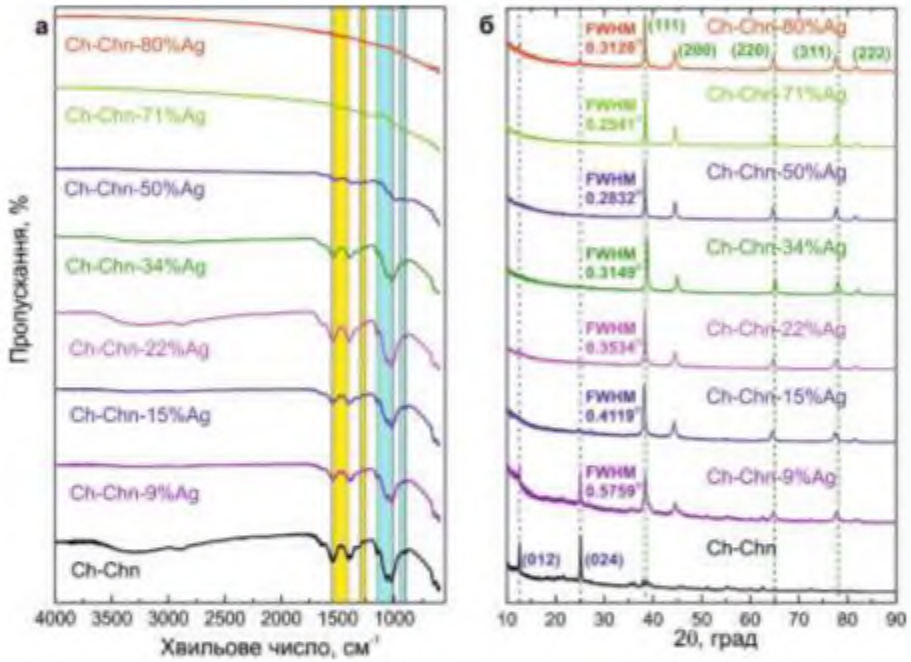

Рис.8. Порівняння ІЧ спектрів (а) та дифрактограм (б) Ch-Chn-AgНЧ композитів.

При чому переважно утворюється полімер складу poly(N-acetyl-α-D-glucosamine) (хітин - Chn) (CCDC card#1264751) [106], на що вказує співвідношенням інтенсивностей рефлексів на дифрактограмах (Рис.6.), що відповідають обом полімерам (хітозан - Ch) (CCDC card#1100686) [104]. Це підтверджується характерними частотами коливань, що належать асиметричним і симетричним коливаннями двох рівноцінних зв'язків карбоксильної групи COO в області від 1549 до 1405 см-1 та асиметричним коливанням при 1248 см-1 на FTIR спектрах (Рис.5а та Рис 8а виділено жовтим).

На ІЧ-спектрах Ch-Chn-AgНЧ композитів, не спостерігається виникнення додаткових коливань, що вказує на відсутність нових хімічних зв'язків. Тобто полімеризація у присутності Ag-НЧ не призводить до зміни структури полімерної матриці. Спостерігається тільки суттєве зменшення інтенсивності смуг, що відповідають коливанням характерних груп структури полісахаридів – (Рис 8а. блактиний колір), так і карбоксильним групам кислоти (Рис 8а. жовтий колір), в процесі збільшення концентрації Ag-НЧ в отриманому композиті. Причому при високих концентраціях срібла (71 wt %, 80 wt %) коливання, груп полімеру практично не спостерігаються [104].

При порівнянні дифрактограм композитів Ch-Chn-AgНЧ з різною концентрацією Ag-НЧ (Рис. 8б) встановлено поступове зростання інтенсивностей рефлексів Ag в процесі збільшення його концентрації в композиті ((111), (200), (220), (311) та (222)) з одночасним зменшення їх уширення (FWHM) (Рис. 8б.). Спостерігається достатньо різке зменшення півширини у діапазоні концентрацій 9 - 22 % Ag^0, тоді як подальше зростання вмісту срібла призводить до поступового незначного її зменшення (з незначним зростанням FWHM для композиту з концентрацією Ag^0 80 %) Одночасно спостерігається зменшення інтенсивності рефлексів полімерної матриці, які майже відсутні на дифрактограмах з концентрацією Ag-НЧ > 15 %. Однак для композиту Ch-Chn-AgНЧ з концентрацією Ag^0 80 %, рефлекси хітин-хітозанового сополімеру знову проявляються, що можливо пов'язано з особливістю морфології плівки [104].

2.2 Мікроструктура композитів Ch-Chn-AgНЧ

Дослідження мікроструктури композитів Ch-Chn-AgНЧ, з метою встановлення розмірів наночастинок та їх розподілу в матрицях, проведено з використанням методу електронної мікроскопії СЕМ (Tescan VEGA3), склад і елементний аналіз зразків проводили за допомогою СЕМ з енергодисперсійним рентгенівським детектором (ЕДРС)

(Oxford Instruments). Аналіз СЕМ зображень проведено у програмі AmScope 4.8.

В результаті аналізу СЕМ - зображенньь (Рис.9 а,б,в.) встановлено, що утворюються наночастинки сферичної форми, тобто не фіксується утворення наночастинок інших форм. Спостерігається тільки ефект агрегації Ag-НЧ в процесі збільшення їх концентрації у композиті, на що вказує зростання розмірів сфер. Слід відмітити високу однорідність плівок Ch-Chn-AgНЧ, як видно з рівномірного розподілу Ag на ЕДРС мапах (Рис.9 г,д,е.) [104].

Аналізуючи СЕМ зображення, на прикладі двох окремих зразків з мінімальним вмістом Ag – 9% та значним вмістом Ag – 71 % помітним є агрегування наночастинок срібла із збільшенням вихідної концентрації срібла. Елементний склад (в атомних та вагових відсотках) вказує на присутність піків карбону і оксигену, що належать органічній матриці, а також наявні відповідних піки аргентуму (Рис.10.) [103].

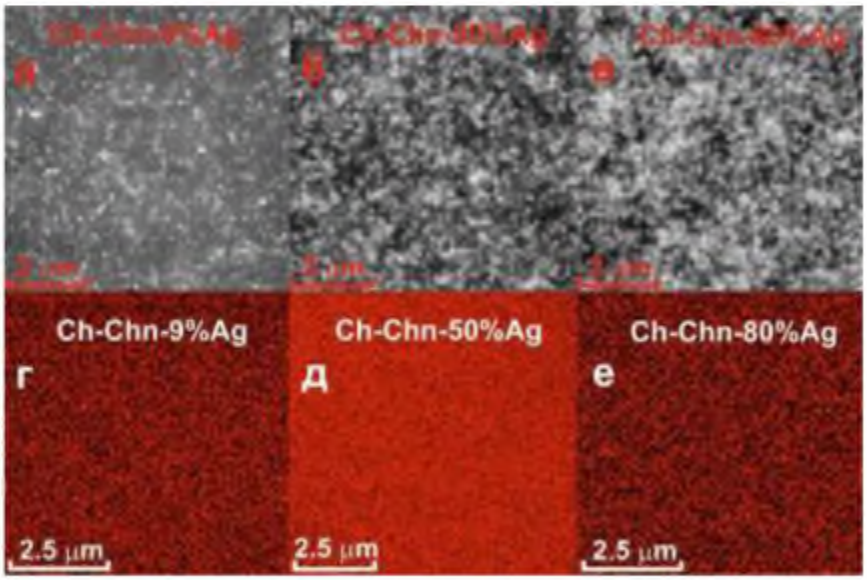

Рис.9. СЕМ зображення та ЕДРС мапи срібла на прикладі складів окремих композитів.

Залежність вихідних теоретично розрахованих концентрацій Ag^0 з експериментально отриманими за ЕДРС аналізом (Рис.10б.) носить монотонний майже лінійний характер, в області концентрацій Ag^0, від

9 до 50 %, спотерігається позитивне відхилення від лінійності (Рис.10б.), що може бути пов'заним з достатньо великими віддалями в композиті між наночастинками срібла. А вміст Ag^0, у зразках з теоретично розрахованими значеннями 71–80 % є меншим, та знаходиться в межах похибки методу, що як відомо складає до ±1-2% (Рис.10б.).

Тобто такий концентраційний розподіл вмісту срібла в композиті є наслідком агрегаційних явищ. Близькі експериментальні значення вмісту Ag^0 до теоретично розрахованих підтверджують повноту відновлення $Ag^+ \rightarrow Ag^0$, в прямому процесі виготовлення композитів [103, 104].

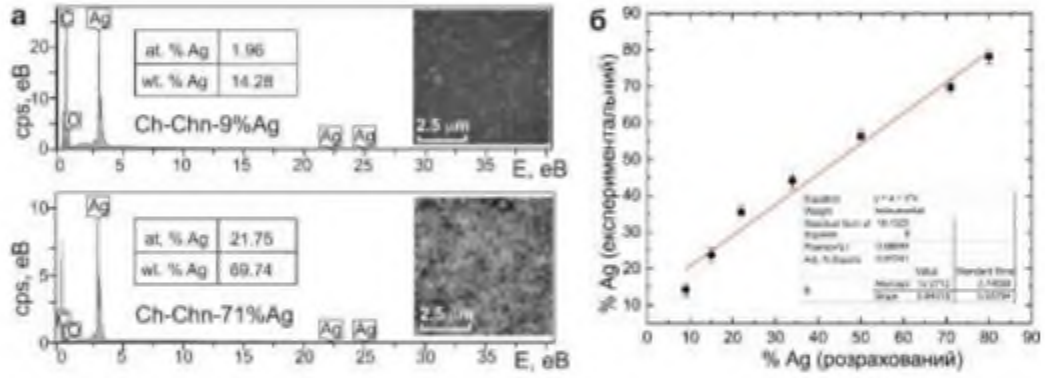

Рис.10. ЕДРС спектр із СЕМ зображення Ch-Chn-AgНЧ композитів (а), залежність вихідних теоретично розрахованих концентрацій Ag^0 з експериментально отриманими за ЕДРС аналізом.

Розглянемо детальніше вплив концентрації срібла на процес агрегації Ag-НЧ у композитах. Для цього необхідним є побудова гістограм розподілу розмірів Ag-НЧ (Рис.11.).

Встановлено, що при відносно невеликих концентраціях аргентуму (9-22 %) спостерігається суттєво вужчий діапазон розподілу розмірів частинок (~20-165 нм). Тоді як подальше зростання концентрації Ag^0, (від 34 %) призводить до різкого розширення діапазону розподілу. Разом з тим спостерігається зменшення кількості або відсутність наночастинок з розміром < 50 нм та натомість поява частинок - діаметром до 300 нм (Рис.11.). Очевидно, що це є наслідком

агрегаційних явищ, які посилюються у зв'язку зі зменшенням відстаней між частинками Ag^0 в композиті внаслідок зростання їх концентрації [104].

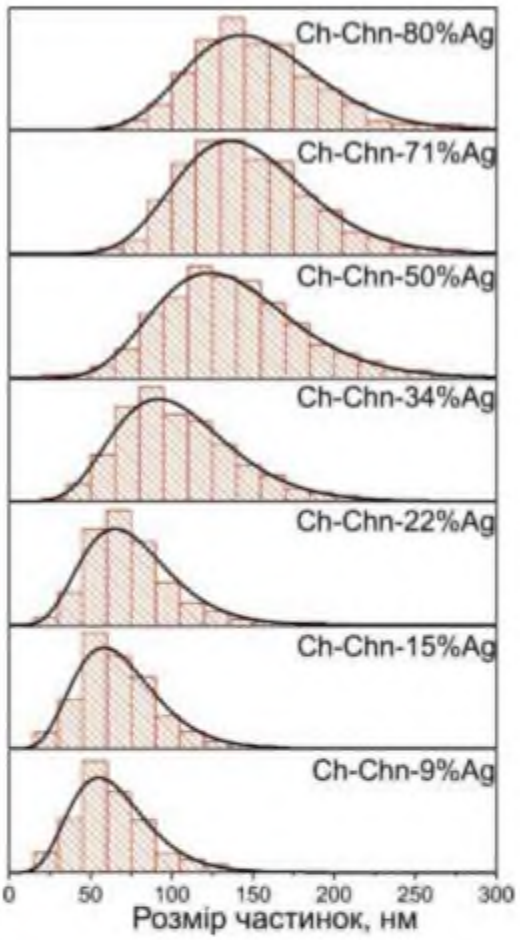

Рис. 11. Порівняння гістограм розподілу Ag^0 для Ch-Chn-AgНЧ композитів.

Також зростання концентарції Ag^0 призводить до зростання середнього розміру наночастинок (Рис. 11., 12.) від 55 нм до 143 нм. Встановлено, що концентраційна залежність середнього розміру кристалітів (Рис.12.) носить монотонний нелінійний характер [103, 104].

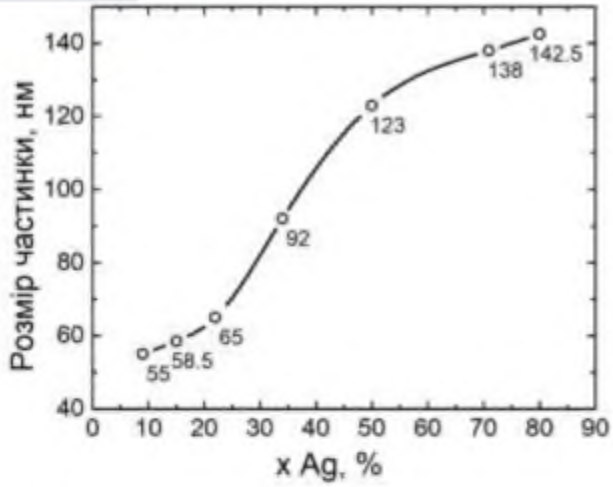

Рис.12. Концентраційна залежність середнього розміру Ag-НЧ у композитах.

При відносно невеликих концентраціях аргентуму (9-22 %) спостерігається незначна зміна середнього розміру частинок, в зв'язку достатньо великими віддалями в композиті між ними. Зменшення віддалей між частинками викликає більш різке зростання їх середнього розміру (22-50 %). Подальше сповільнення темпу збільшення розміру частинок у композитах з концентрацією 71-80 % пов'язано з утворенням значних агрегатів, що мають меншу вільну енергію поверхні ніж слабко агреговані.

3. Оптичні властивості

3.1. Еліпсометричні дослідження.

Дослідження дисперсії показника заломлення n та коефіцієнта екстинкції k плівок композитів Ch-Chn-AgНЧ проводились на спектральному еліпсометрі HORIBA Smart SE в спектральному діапазоні 440 – 1000 нм, при куті 70°.

Отримані експериментальні спектри показника заломлення n (Рис. 13а.) та коефіцієнта екстинкції k (Рис. 13б.) аналізувались використовуючи програмне забезпечення DeltaPsi2 з використанням моделі Друде та Тауц-Лоренца для шару наночастинок срібла та класичною

(Classical) моделлю для полімера, яка дає можливість описати спектральну залежність параметрів Δ і Ψ для тонких плівок металів та визначити інші оптичні параметри з високою точністю [107-110]. Модель складалась із шарів підкладка-полімер-наночастинки срібла-полімер (шорсткість).

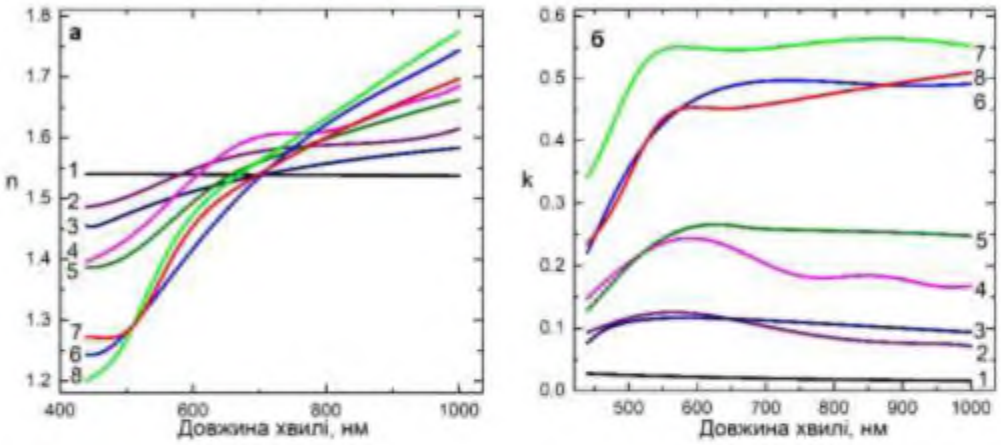

Рис13. Спектральна залежність дисперсії показника заломлення (а) та коефіцієнта екстинції (б): 1- Ch-Chn, 2- Ch-Chn-9%AgНЧ, 3- Ch-Chn-15%AgНЧ, 4- Ch-Chn-22%AgНЧ, 5- Ch-Chn-34%AgНЧ, 6- Ch-Chn-50%AgНЧ, 7- Ch-Chn-71%AgНЧ, 8- Ch-Chn-80%AgНЧ.

Встановлено, що дисперсія показника заломлення та коефіцієнта екстинкції плівки полімера з різним вмістом срібла характеризується наявністю незначного максимуму в спектральній області 500-700 нм, тоді як для чистого полімеру, n та k змінюються практично лінійно у всьому досліджуваному спектральному діапазоні. Також можна спостерігати зростання значень показника заломлення та коефіцієнта екстинкції зі збільшенням вмісту срібла в полімері [104].

В результаті аналізу дисперсії показника заломлення та коефіцієнта екстинції вищезгаданими моделями визначено товщини плівок Ch-Chn-AgНЧ композитів та оцінено вміст Ag-НЧ (%) в отриманих композитах (таблиця 1).

Таблиця 1. Товщини отриманих плівок Ch-Chn-AgНЧ композитів/

Теоретичний вміст Ag^0 у композиті, %	0	9	15	22	34	50	71	80
Товщина плівки, мкм	8	34	44	24	35	30	10	10
Оцінений вміст Ag^0, %	0	9.5%	14%	19%	36%	51%	69%	78%

Результати еліпсометричних досліджень підтверджують повноту відновлення $Ag^+ \rightarrow Ag^0$, в процесі виготовлення композитів [104].

3.2. Спектрскопія дифузного відбиття.

Дослідження оптичних властивостей методом спектрскопії дифузного відбиття є простим та надійним методом для порошкоподібних, кристалічних і наноструктурних матеріалів у різних спектральних діапазонах [111, 112]. При опромінені матеріалу, що складається із значної кількості частинок (кристаліти, наночастинки), падаюче випромінювання фокусується на зразку, і може відбуватися дві форми відбиття, дифузне та дзеркальне. Енергія від падаючого променю, розглядається як дві компоненти, одна частина випромінювання проникає через зразок, а інша - відбивається від його поверхні в усіх напрямках. Дифузним відбиттям є та частина відбитого випромінювання, що повертається на поверхню зразка і виходить назовні. На грубій або нерівній поверхні матеріалу спостерігається дзеркальне відбиття, яке робить незначний внесок в загальний сигнал. Таким чином, прилади для фіксації відбиття оптимізовані для збільшення збору компонента дифузного відбиття та зменшення дзеркального компоненту [112]. Дифузне відбиття (R_d) визначається як відношення інтенсивності випромінювання відбитого зразком $R_{зразка}$ по відношенню до стандарту $R_{стандарт}$, у даному випадку $BaSO_4$ [111-113].

Спектри дифузного відбиття отримані на плівках нанокомпозитів на основі хітозан-хітинового сополімеру насичених Ag-НЧ в діапазоні 9 – 71 %, на скляних підкладках, відносно плівки хітозан-хітинового сополімеру без вмісту металевих наночастинок в діапазоні довжин хвиль 350–1400 нм. На Рис.14. представлені спектри відбиття UV-VIS як функції від довжини хвилі для досліджуваних плівок.

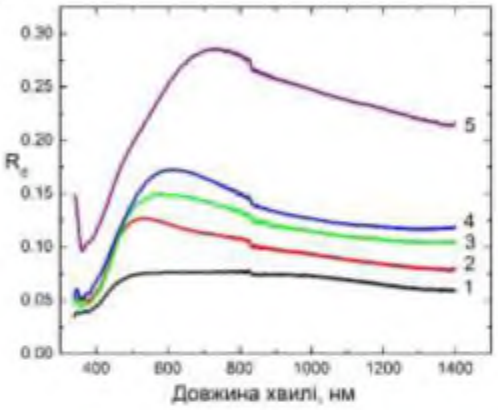

Рис. 14. Спектри дифузного відбиття Ch-Chn-AgНЧ (*X*% Ag-НЧ) композитів: 1- 9%, 2- 22%, 3- 34%, 4- 50%, 5- 71%.

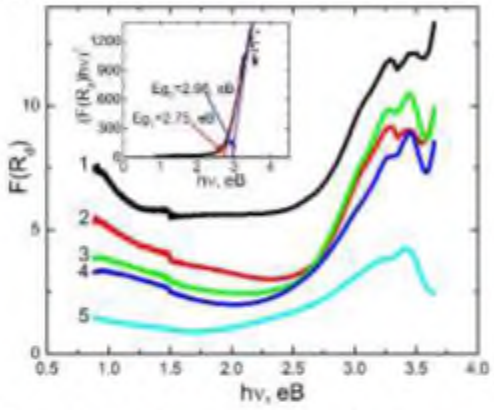

Рис.15. Спектральні залежності функції Кубелки-Мунка Ch-Chn-AgНЧ (*X*% Ag-НЧ): 1- 9%, 2- 22%, 3- 34%, 4- 50%, 5- 71%,на вставці представлено визначення енергій ЛППР Eg1 та КППР Eg2.

Встановлено (Рис. 14.), що положення максимуму на спектрах дифузного відбиття для зразків нанокомпозитів, із збільшенням концентрації Ag^0 в діапазоні від 9 до 71 %, зміщуються в більш довгохвильову область від 498 до 733 нм [103]. Згідно з теорією Мієє, цей максимум відбивання пов'язаний із локальним поверхневим плазмонним резонансом (ЛППР) [114] Ag-НЧ. Крім того, спектри відбиваття виявили утворення додаткової слабкої області при 370 нм, що належить квадрупольному плазмонному резонансу (Рис. 14) [115]. На спектрах зразків всіх досліджених нанокомпозитів наявним є ефект при 829 нм, що є характерним ефектом переключення детекторів приладу Shimadzu

UV-2600.

Для оцінки значень енергії оптичного переходу за спектральною залежністю дифузного відбиття є необхідним застосування функції Кубелки-Мунка, що є однією з фундаментальних основ, яка використовується при аналізі спектрів дифузного відбиття для слабко абсорбуючих зразків [116-121]. У цьому випадку застосування функції Кубелки-Мунка використовується для перетворення спектру дифузного відбиття у спектр поглинання за формулою 1:

$$F[R_d(h\nu)] = \frac{[1-R_d(h\nu)]^2}{2R_d(h\nu)} \propto \frac{\alpha}{s} \propto \alpha, \qquad 1$$

де Rd – дифузне відбивання, α – коефіцієнт поглинання, s – коефіцієнт розсіювання, останній є постійним при товщині зразка, що значно перевищує розміри за окремо взятого кристаліта, у даному випадку наночастинок [112, 113] (Рис. 15.).

В результаті аналізу спектральних залежностей функції Кубелки-Мунка (Рис. 15.) для плівок нанокомпозитів встановлено монотонне зміщення початку краю поглинання в бік більших енергій із збільшенням кількості Ag^0 в діапазоні від 9 до 71 %. При детальному розгляді спектральних залежностей функції Кубелки-Мунка $F[R_d(h\nu)]$ спостерігаються чіткі дві лінійні ділянки спектру, чіткість представлення яких зростає зі зменшенням концентрації срібла у композитах, що обумовлюється меншими розмірами наночастинок при малих концентраціях срібла (Рис. 10.) [103].

Добре відомо, що оптичні переходи в напівпровідникових матеріалах відбуваються шляхом прямих і непрямих переходів. Значення енергії оптичного переходу Eg можна розрахувати за допомогою основного поглинання, яке відповідає електронному збудженню від валентної зони до зони провідності. Як відомо для детальної оптичної характеристики наночастинок аргентуму з використанням спектроскопії дифузного відбивання застосовують функцію Кубелки-Мунка із викори-

станням графічного методу Тауца, для врахування енергетичної структури досліджуваних матеріалів (2) [112, 113, 122]:

$$(F(R_d)h\nu)^2 = A(h\nu - Eg), \qquad 2$$

де Rd - абсолютна дифузна відбивна здатність на кожній довжині хвилі, h - стала Планка, ν - частота фотону, Eg – енергія оптичного переходу, A - константа пропорційності, степінь 2 вказує природу оптичного електронного переходу - прямий дозволений, що є характерним для наночастинок благородних металів [122]. На вставці Рис. 15. наведено графічну залежність Тауца функції Кубелки-Мунка та прикладі визначення енергій локального плазмонного Eg1 та квадрупольного Eg2 резонансу на прикладі композиту Ch-Chn-AgНЧ (34% Ag). Таким чином при поєднанні функції Кубелки-Мунка (для перетворення спектру дифузного відбиття у спектр поглинання) із використанням графічного методу Тауца (врахування енергетичної структури) та багаторівневою апроксимацією методом найменших квадратів встановлено енергії локального Eg1 та квадрупольного Eg2 плазмонних резонансів нанокомпозитів на основі хітозан-хітинового сополімеру та Ag-НЧ (Рис. 16.) [103].

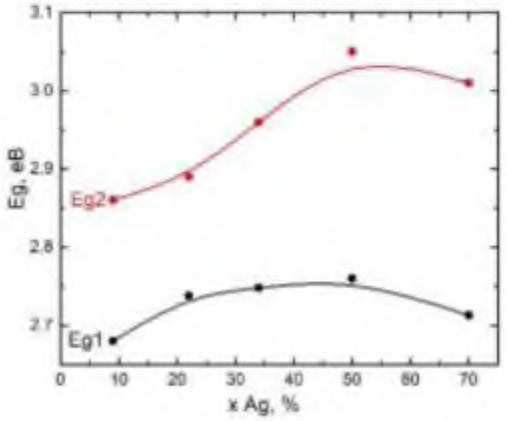

Рис. 16. Залежність енергій оптичних переходів локального (Eg1) та квадрупольного (Eg2) плазмонних резонансів від розміру наночастинок аргентуму.

Встановлено, що композиційна залежність оптичних переходів значень локального (Eg1) та квадрупольного (Eg2) плазмонних резонанів

для нанокомпозитів Ch- Chn-AgНЧ носить монотонний нелінійний характер з наявністю максимуму при концентрації Ag^0 50 % (Eg1=2.76 еВ та Eg2=3.08 еВ). Подальше збільшення вмісту в композиті призводить до поступового зменшення енергій оптичних переходів, які становлять Eg1=2.71 еВ та Eg2=3.02 еВ для складу Ag^0 до 71 %, що може бути спричинено зменшенням відстаней між частинками Ag^0 в композиті, а також є наслідком агрегаційних явищ, що в подальшому процесі призводить до переходу вже від нано- до мікророзмірів (Рис.10.).

3.3. Спектроскопія оптичного поглинання.

Експериментальні дані спектрів поглинання плівок Ch-Chn-AgНЧ на кварцовій підкладці (відносно кварцова підкладка-Ch-Chn полімерна плівка) були отримані за допомогою UV–Vis спектрофотометру Shimadzu UV-2600 (детектори: фотопомножувач та напівпровідниковий InGaAs, спектральний діапазон: 190 – 1100 нм, крок сканування 1 нм., програмне забезпечення UVProbe, обладнаного інтегруючою сферою ISR-2600Plus).

UV-Vis спектроскопія є одним із найбільш зручних, надійних та поширених методів характеристики наночастинок, завдяки взаємозв'язку оптичних властивостей наночастинок з їх розмірами, формою, агрегацією [123-125]. Спектри UV-Vis більше застосовуються для характеристики наночастинок Au та Ag, оскільки особливістю оптичних властивостей металевих та метал-напівпровідникових наноструктур є локалізований поверхневий плазмонний резонанс [122], який проявляється у різкому зростанні поглинання та розсіювання електромагнітного випромінювання нанооб'єктами при певній довжині хвилі падаючого світла, що потрапляє в резонанс із власною частотою коливань електронного газу на поверхні наноструктури. Відомо, що інтенсивність, півширина піку та положення на спектральній шкалі плазмонного резонансу наноструктур, в основному, залежать від матеріалу та геометричних параметрів (форми, розміру, структури).

На спектрах оптичного поглинання (Рис. 17.) композитів Ch-Chn-

AgНЧ характерним є наявність максимуму поглинання в області 458-525 нм. Область поглинання зумовлена характерним для благородних металів плазмонним резонансом Мієє. Встановлено, що зі збільшенням діаметру наносфер аргентуму від 55 до 143 нм пік поглинання помітно розширюється. Очевидно, що в концентраційних межах 9-22 % Ag^0 (Рис. 17 крива 1-3.), зміщення максимуму поглинання відбувається у низькоенергетичну (довгохвильову) область, тоді як подальше зростання вмісту срібла призводить до зміни положення даного максимуму у високоенергетичну (короткохвильову) область (Рис. 17 крива 3-7.). Відомо, що така поведінка, пропорційне зміщення максимуму поглинання в залежності від збільшення розміру наносфер в низькоенергетичну (довгохвильову) область (9-22 % Ag^0) є характерним для спектрів нанокомпозитів, в яких розмір наночастинок лежить в межах до ~ 100 нм. Це добре узгоджується з відносно вузьким діапазоном розподілу частинок (Рис. 10), їх середнім розміром (Рис 10, 11) та літературними даними дослідження спектрів поглинання наночастинок аргентуму невеликих концентрацій [126]. Зміщення піків поглинання у високоенергетичну (короткохвильову) область, що спостерігається на спектрах поглинання нанокомпозитів з більшою концентрацією наночастинок аргентуму (> 22 %), можливо пов'язано з подальшим формуванням наноструктур на наявних зародках із частковою зміною морфології, що пояснює поступове розширення піку поглинання. Тобто можливим є формування більш складних (агрегованих) наноструктур [104].

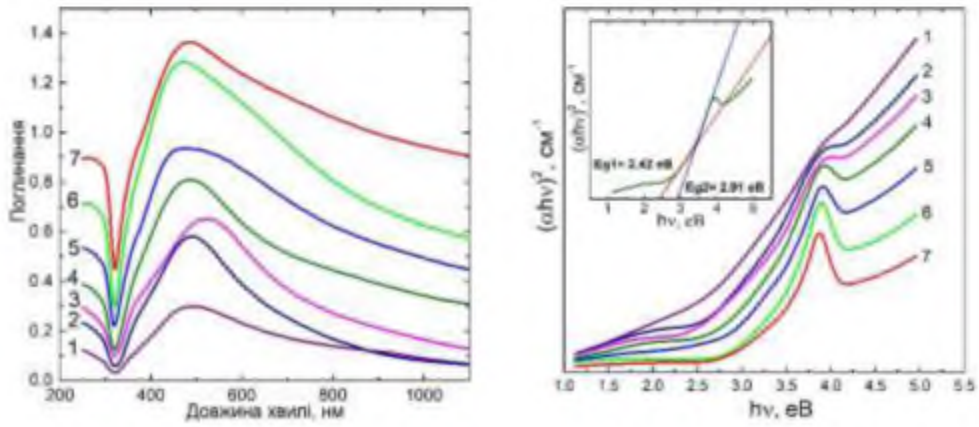

Рис.17. Спектри поглинання Ch-Chn-AgНЧ (*X*% Ag-НЧ) композитів: 1- 9%, 2- 15%, 3- 22%, 4- 34%, 5- 50%, 6- 71%, 7- 80%.

Рис.18. Графічна залежність Тауца Ch-Chn-AgНЧ (*X*% Ag-НЧ) композитів: 1- 9%, 2- 15%, 3- 22%, 4- 34%, 5- 50%, 6- 71%, 7- 80%.

Крім цього, на спектрах поглинання спостерігаємо утворення додаткової слабкої області поглинання близько 350 нм. Слід зазначити, що автори [123] пояснюють утворення додаткового максимуму поглинання за рахунок виникнення квадрупольного плазмонного резонансу зі збільшенням розміру наносфер аргентуму.

Для більш детального аналізу оптичних спектрів отриманих нанокомпозитів доцільним є використання коефіцієнту поглинання (α), що визначався за співвідношення (3):

$$\alpha = -ln\frac{1}{T\%} \times \frac{1}{d} \qquad 3$$

де d – товщина зразка плівки у см, Т – пропускання [124, 127]. Для розрахунків використано товщину зразків плівок композитів Ch-Chn-AgНЧ, визначену методом оптичної еліпсометрії (таблиця 1).

Для детальної оптичної характеристики наночастинок аргентуму використовували метод Тауца (2) [122]. Для розрахунку значення енергій оптичних переходів було побудовано графічні залежності Тауца для плівок нанокомпозитів з різною концентрацією наночастинок срібла (Рис. 18.).

Аналізуючи спектральні залежності коефіцієнта поглинання (графічні залежності Тауца), спостерігається для Ch-Chn-AgНЧ з концентрацією 9 % Ag одна лінійна ділянка (Рис. 18 крива 2.). Зростання концентрації Ag-НЧ у композитах, починаючи зі складу 15 % Ag (Рис. 18 крива 2.), призводить до появи двох лінійних ділянок спектру, чіткість представлення яких зростає зі зростанням

концентрації срібла у композитах (Рис. 18 крива 2 – 7.). Поступове виникнення двох лінійних ділянок може бути обумовлено динамікою утворення Ag^0 агрегатів, зміною морфології композиту або наноструктури, та очевидно пов'язано зі зростанням середніх розмірів наночастинок (Рис.11.) разом з розширенням діапазону їх розподілу (Рис.10.) [104].

В результаті проведеного аналізу із застосуванням графічного методу Тауца та проведенням обробки лінійних частин спектрів функцією найменших квадратів знайдено значення енергій оптичних переходів локального (Eg1) та квадрупольного (Eg2) плазмонних резонансів (Рис. 19.).

Встановлено, що значення енергій оптичних переходів, які відповідають локальному (Eg1) та квадрупольному (Eg2) поверхневим плазмонним резонансам, в процесі зростання середнього розміру наночастинки від 55 до 143 нм характеризуються тенденцією до монотонного зростання [104].

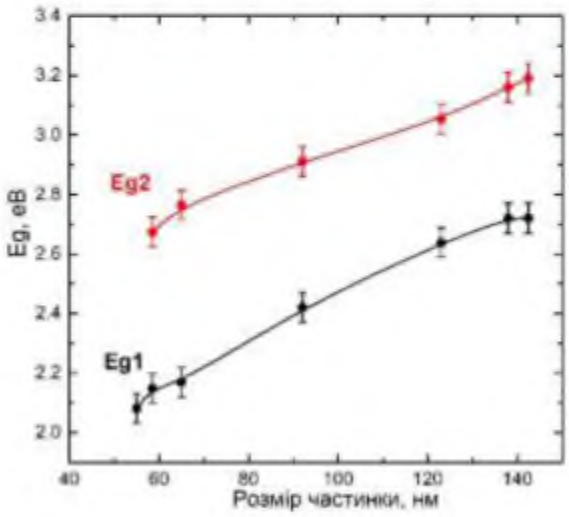

Рис. 19. Залежність енергій оптичних переходів локального (Eg1) та квадрупольного (Eg2) плазмонних резонансів від розміру наночастинок аргентуму.

Висновки

В результаті проведеного дослідження одержано якісні плівки хітин-хітозанового сополімеру з наночастинками срібла у широкому концентраційному інтервалі 9 – 80% Ag-НЧ - нанокомпозити. Одержання Ag-НЧ проводили хімічним відновленням безпосередньо у попередньо приготовленому розчині хітозану аскорбіновою кислотою. За результатами досліджень методами РФА та ІЧ-спектроскопії, встановлено утворення хітин-хітозанового сополімеру, що виступає полімерною матрицею для Ag-НЧ. Методом РФА підтверджено повноту відновлення срібла та утворення Ag-НЧ з різними розмірами. За результатами аналізу мікроструктурних досліджень (СЕМ) вивчено морфологію та розподіл Ag-НЧ у полімерній матриці. Встановлено, що утворені металічні наночастинки є сферичної форми, розмір яких зростає при збільшені концентрації іонів Ag^+ у вихідному розчині. Зміна розмірів Ag-НЧ підтверджується також зміною ширини дифракційних піків, що відповідають частинкам срібла. Усі плівки характеризуються рівномірним розподілом Ag-НЧ у полімерній матриці. Визначено, що середній розмір Ag-НЧ зростає від 55 нм (9 %) до 143 нм (80% %), а на концентраційній залежності середнього розміру кристалітів спостерігається монотонне нелінійне зростання розмірів частинок. Це пов'язано з різною схильністю до агрегації з ростом концентрації срібла та зумовлене зменшенням відстаней між частинками Ag в полімерній матриці.

Оптичні властивості плівок досліджено з використання спектральної еліпсометрії, спектроскопії дифузного відбиття та Uv-Vis спектроскопії поглинання. Спостерігається зростання значень показника заломлення та коефіцієнта екстинкції зі збільшенням вмісту срібла в полімері, а дисперсія показника заломлення та коефіцієнта екстинкції плівок характеризується наявністю незначного максимуму в спектральній області 500-700 нм. За спектрами дифузного відбиття встановлено наявність локального плазмонного резонансу, а положення максимуму

на спектрах зразків нанокомпозитів зміщується в більш довгохвильову область від 498 до 733 нм із збільшенням концентрації Ag^0. Також виявлено утворення додаткової області слабкого відбиття близько 370 нм – квадрупольного плазмонного резонансу. Енергії значень оптичних переходів досліджуваних нанокомпозитних зразків визначали за допомогою функції Кубелки-Мунка та графічної залежності Тауца, яка базується на дослідженні поглинання та переходу електронів і може бути використана для визначення енергії оптичних переходів. У результаті отримано значення енергії оптичних переходів локального (Eg1) та квадрупольного (Eg2) плазмонних резонансів .

Одержані спектри оптичного поглинання композитів характеризуються типовим максимумом поглинання в області 458-525 нм. Встановлено зростання площі піку зі збільшенням діаметру наносфер аргентуму від 55 до 143 нм. Встановлено, що у області низьких концентрацій Ag (9-22 %) відбувається зміщення максимуму поглинання у низькоенергетичну область, а у концентрованих розчинах (34-80 %) максимум поглинання зміщується у високоенергетичну область. Така поведінка нанокомпозитів пов'язана зі зміною розмірів Ag-НЧ та утворенням більш складних наноструктурних агрегатів у висококонцентрованих зразках. Використовуючи метод Тауца здійснено розрахунок енергій оптичних переходів Ag-НЧ у отриманих плівках. Встановлено, що значення енергій оптичних переходів, які відповідають локальному та квадрупольному поверхневим плазмонним резонансам, в процесі зростання середнього розміру наночастинки від 55 до 143 нм характеризуються тенденцією до монотонного зростання.

При порівнянні результатів отриманих за спектрами дифузного відбиття та спектрами поглинання, встановлено, близькість отриманих результатів. Отже є можливим використання спектроскопії дифузного відбиття при оцінці оптичних характеритсик нанокомпозитів. Більш детальні і точніші результати отримані спектроскопією оптичного поглинання яке вимагає ретельнішої пробопідготовки для аналізу.

Acknowledgment

Наукове дослідження підтримано Національною стипендіальною програмою Словацької Республіки [ID 39133].
The scientific research was supported by the National Scholarship Program of the Slovak Republic [SAIA ID 39133].
Наукове дослідження частково підтримане проєктом МОН України (№ Державної реєстрації 0123U101738).
Автори висловлюють подяку Збройним Силам України за забезпечення безпеки та можливості проведення наукових досліджень.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. KHAN, I., SAEED, K., KHAN, I. Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*. 2019, **12**(7), 908-931
2. BAIG, N., KAMMAKAKAM, I., FALATH, W. Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*. 2021, **2**(6), 1821-1871
3. KOLAHALAM, L., VISWANATH, I., DIWAKAR, B., GOVINDH, B., REDDY, V., MURTHY, Y. Review on nanomaterials: Synthesis and applications. *Materials Today: Proceedings*. 2019, **18**(6), 2182-2190
4. TAN, C., CAO, X., WU, X. J., HE, Q., YANG, J., ZHANG, X., ZHANG, H. Recent advances in ultrathin two-dimensional nanomaterials. *Chemical reviews*. 2017 **117**(9), 6225-6331
5. SONG, J. H., MIN, S. H., KIM, S. G., CHO, Y., & AHN, S. H. Multifunctionalization strategies using nanomaterials: A review and case study in sensing applications. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 2022, **9**(1), 323-347
6. SINGH, T., SHUKLA, S., KUMAR, P., WAHLA, V., BAJPAI, V. K., & RATHER, I. A. Application of nanotechnology in food science: perception and overview. *Frontiers in microbiology*. 2017, **8**, 268461

7. MITCHELL, M. J., BILLINGSLEY, M. M., HALEY, R. M., WECHSLER, M. E., PEPPAS, N. A., & LANGER, R. Engineering precision nanoparticles for drug delivery. *Nature reviews drug discovery*. 2021, **20**(2), 101-124

8. HARISH, V., TEWARI, D., GAUR, M., YADAV, A. B., SWAROOP, S., BECHELANY, M., & BARHOUM, A. Review on nanoparticles and nanostructured materials: Bioimaging, biosensing, drug delivery, tissue engineering, antimicrobial, and agro-food applications. *Nanomaterials*. 2022, **12**(3), 457

9. MCINTYRE, R. A. Common nano-materials and their use in real world applications. *Science progress*. 2012, **95**(1), 1-22

10. AFLORI, M. Smart nanomaterials for biomedical applications – a review. *Nanomaterials*. 2021, **11**(2), 396

11. LEE, J., MAHENDRA, S., & ALVAREZ, P. J. Nanomaterials in the construction industry: a review of their applications and environmental health and safety considerations. *ACS nano*. 2010, **4**(7), 3580-3590

12. Al FARUQUE, M. A., SYDUZZAMAN, M., SARKAR, J., BILISIK, K., & NAEBE, M. A review on the production methods and applications of graphene-based materials. *Nanomaterials*. 2021, **11**(9), 2414

13. YAQOOB, A. A., AHMAD, H., PARVEEN, T., AHMAD, A., OVES, M., ISMAIL, I. M., & MOHAMAD, I. M. N. Recent advances in metal decorated nanomaterials and their various biological applications: a review. *Frontiers in chemistry*. 2020, **8**, 341

14. JAMKHANDE, P. G., GHULE, N. W., BAMER, A. H., & KALASKAR, M. G. Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *Journal of drug delivery science and technology*. 2019, **53**, 101174

15. BEYENE, H. D., WERKNEH, A. A., BEZABH, H. K., & AMBAYE, T. G. Synthesis paradigm and applications of silver nanoparticles (AgNPs), a review. *Sustainable materials and technologies*. 2017, **13**, 18-23

16. ZAHOOR, M., NAZIR, N., IFTIKHAR, M., NAZ, S., ZEKKER, I., BURLAKOVS, J., & Ali KHAN, F. A review on silver nanoparticles: Classification, various methods of synthesis, and their potential roles in biomedical applications and water treatment. *Water*. 2021, **13**(16), 2216

17. YAQOOB, A. A., UMAR, K., & IBRAHIM, M. N. M. Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications–a review. *Applied Nanoscience*. 2020, **10**(5), 1369-1378

18. JEYARAJ, M., GURUNATHAN, S., QASIM, M., KANG, M. H., & KIM, J. H. A comprehensive review on the synthesis, characterization, and biomedical application of platinum nanoparticles. *Nanomaterials*. 2019, **9**(12), 1719

19. JAN, H., GUL, R., ANDLEEB, A., ULLAH, S., SHAH, M., KHANUM, M., & ABBASI, B. H. A detailed review on biosynthesis of platinum nanoparticles (PtНЧ), their potential antimicrobial and biomedical applications. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2021, **25**(8), 101297

20. HU, X., ZHANG, Y., DING, T., LIU, J., & ZHAO, H. Multifunctional gold nanoparticles: a novel nanomaterial for various medical applications and biological activities. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. 2020, **8**, 990

21. XU, V. W., NIZAMI, M. Z. I., YIN, I. X., YU, O. Y., LUNG, C. Y. K., & CHU, C. H. Application of copper nanoparticles in dentistry. *Nanomaterials*. 2022, **12**(5), 805

22. AL-HAKKANI, M. F. Biogenic copper nanoparticles and their applications: A review. *SN Applied Sciences*. 2020, **2**(3), 505

23. ZHANG, X. F., LIU, Z. G., SHEN, W., & GURUNATHAN, S. Silver nanoparticles: synthesis, characterization, properties, applications, and therapeutic approaches. *International journal of molecular sciences*. 2016, **17**(9), 1534

24. WU, R., ZHANG, F., JI, X., LIU, Y., GUO, X., TIAN, G., & LIU, B. The mini-review for synthesis of core@ Ag nanocomposite. *Arabian Journal of Chemistry*. 2022, **15**(1), 103519

25. VARGHESE, A. K., TAMIL, P. P., RUGMINI, R., SHIVA, P. M., KAMAKSHI, K., & SEKHAR, K. C. Green synthesized Ag nanoparticles for bio-sensing and photocatalytic applications. *ACS omega*. 2020, **5**(22), 13123-13129

26. SHARMA, P., PANDEY, V., SHARMA, M. M. M., PATRA, A., SINGH, B., MEHTA, S., & HUSEN, A. A review on biosensors and nanosensors application in agroecosystems. *Nanoscale Research Letters*. 2021, **16**, 1-24

27. JOUYBAN, A., & RAHIMPOUR, E. Optical sensors based on silver nanoparticles for determination of pharmaceuticals: An overview of advances in the last decade. *Talanta*. 2020, **217**, 121071

28. BRUNA, T., MALDONADO-BRAVO, F., JARA, P., & CARO, N. Silver nanoparticles and their antibacterial applications. *International journal of molecular sciences*. 2021, **22**(13), 7202

29. CRISAN, C. M., MOCAN, T., MANOLEA, M., LASCA, L. I., TĂBĂRAN, F. A., & MOCAN, L. Review on silver nanoparticles as a novel class of antibacterial solutions. *Applied Sciences*. 2021, **11**(3), 1120

30. GADKARI, R. R., ALI, S. W., ALAGIRUSAMY, R., & DAS, A. Silver nanoparticles in water purification: opportunities and challenges. *Modern age environmental problems and their remediation*. 2018, 229-237

31. YU, Y., ZHOU, Z., HUANG, G., CHENG, H., HAN, L., ZHAO, S., & MENG, F. Purifying water with silver nanoparticles (AgNPs)-incorporated membranes: Recent advancements and critical challenges. *Water Research*. 2022, **222**, 118901

32. CHE, W., XIAO, Z., WANG, Z., Li, J., WANG, H., WANG, Y., & XIE, Y. Wood-based mesoporous filter decorated with silver nanoparticles for water purification. *ACS sustainable chemistry & engineering*. 2019, **7**(5), 5134-5141

33. ZORRAQUÍN-PEÑA, I., CUEVA, C., BARTOLOMÉ, B., & MORENO-ARRIBAS, M. V. Silver nanoparticles against foodborne bacteria. Effects at intestinal level and health limitations. *Microorganisms*. 2020, **8**(1), 132

34. CARBONE, M., DONIA, D. T., SABBATELLA, G., & ANTIOCHIA, R. Silver nanoparticles in polymeric matrices for fresh food packaging. *Journal of King Saud University-Science*. 2016, **28**(4), 273-279

35. ISTIQOLA, A., & SYAFIUDDIN, A. A review of silver nanoparticles in food packaging technologies: Regulation, methods, properties, migration, and future challenges. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2020, **67**(11), 1942-1956

36. MONTES-HERNANDEZ, G., DI GIROLAMO, M., SARRET, G., BUREAU, S., FERNANDEZ-MARTINEZ, A., LELONG, C., & EYMARD VERNAIN, E. In situ formation of silver nanoparticles (Ag-НЧ) onto textile fibers. *ACS omega*. 2021, **6**(2), 1316-1327

37. SHATERI-KHALILABAD, M., YAZDANSHENAS, M. E., & ETEMADIFAR, A. Fabricating multifunctional silver nanoparticles-coated cotton fabric. *Arabian Journal of Chemistry*. 2017, **10**, S2355-S2362

38. SYAFIUDDIN, A. Toward a comprehensive understanding of textiles functionalized with silver nanoparticles. *Journal of the Chinese Chemical Society*. 2019, **66**(8), 793-814

39. FERNANDES, I. J., AROCHE, A. F., SCHUCK, A., LAMBERTY, P., PETER, C. R., HASENKAMP, W., & ROCHA, T. L. Silver nanoparticle conductive inks: synthesis, characterization, and fabrication of inkjet-printed flexible electrodes. *Scientific reports*. 2020, **10**(1), 8878

40. MO, L., GUO, Z., WANG, Z., YANG, L., FANG, Y., XIN, Z., & LI, L. Nano-silver ink of high conductivity and low sintering temperature for paper electronics. *Nanoscale research letters*. 2019, **14**, 1-11

41. IBRAHIM, N., & MUSTAPHA, M. Electrical conductivity of silver conductive ink synthesized using chemical reduction method. *In AIP Conference Proceedings*. 2020, September, **2267**(1). AIP Publishing

42. IBRAHIM, N., AKINDOYO, J. O., & MARIATTI, M. Recent development in silver-based ink for flexible electronics. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*. 2022, **7**(1), 100395

43. ZHANG, J., AHMADI, M., FARGAS, G., PERINKA, N., REGUERA, J., LANCEROS-MÉNDEZ, S., & JIMÉNEZ-PIQUÉ, E. Silver nanoparticles for conductive inks: From synthesis and ink formulation to their use in printing technologies. *Metals*. 2022, **12**(2), 234

44. ZHOU, J., LIANG, Q., PAN, A., ZHANG, X., ZHU, Q., LIANG, S., & CAO, G. The general synthesis of Ag nanoparticles anchored on silver vanadium oxides: towards high performance cathodes for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014, **2**(29), 11029-11034

45. SU, C., HAN, B., MA, J., GUO, P., & XU, L. Effects of silver nanoparticle on electrochemical performances of poly (o-phenylenediamine)/Ag hybrid composite as anode of lithium-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2020, **24**, 1007-1015

46. ZHANG, Y., GAO, P., SHU, H., YANG, X., LIANG, Q., LIU, L., & WANG, X. Ag nanoparticles promoted $LiFePO_4F$ nanospheres cathode with superior cycling stability for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*. 2018, **751**, 12-19

47. KRAJEWSKI, M., MICHALSKA, M., HAMANKIEWICZ, B., ZIOLKOWSKA, D., KORONA, K. P., JASINSKI, J. B., & CZERWINSKI, A. $Li_4Ti_5O_{12}$ modified with Ag nanoparticles as an advanced anode material in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*. 2014, **245**, 764-771

48. MENG, E., ZHANG, M., HU, Y., GONG, F., ZHANG, L., & LI, F. Solid-state attachments of Ag nanoparticles onto the surfaces of $LiFePO_4$ cathode materials for Li storage with enhanced capabilities. *Electrochimica Acta*. 2018, **265**, 160-165

49. ABBASI, E., MILANI, M., FEKRI AVAL, S., KOUHI, M., AKBARZADEH, A., TAYEFI NASRABADI, H., & SAMIEI, M. Silver nanoparticles: synthesis methods, bio-applications and properties. *Critical reviews in microbiology*. 2016, **42**(2), 173-180

50. ZHANG, Z., SHEN, W., XUE, J., LIU, Y., LIU, Y., YAN, P., & TANG, J. Recent advances in synthetic methods and applications of silver nanostructures. *Nanoscale Research Letters*. 2018, **13**, 1-18

51. JARA, N., MILÁN, N. S., RAHMAN, A., MOUHEB, L., BOFFITO, D. C., JEFFRYES, C., & DAHOUMANE, S. A. Photochemical synthesis of gold and silver nanoparticles-A review. *Molecules*. 2021, **26**(15), 4585

52. dos SANTOS, M. A., PATERNO, L. G., MOREIRA, S. G. C., & SALES, M. J. A. Original photochemical synthesis of Ag nanoparticles mediated by potato starch. *SN Applied Sciences*. 2019, **1**, 1-13

53. ZARE-BIDAKI, M., MOHAMMADPARAST-TABAS, P., PEYGHAMBARI, Y., CHAMANI, E., SIAMI-ALIABAD, M., & MORTAZAVI-DERAZKOLA, S. Photochemical synthesis of metallic silver nanoparticles using Pistacia khinjuk leaves extract (PKL@ AgNPs) and their applications as an alternative catalytic, antioxidant, antibacterial, and anticancer agents. *Applied Organometallic Chemistry*. 2022, **36**(1), e6478

54. RODRIGUEZ-SANCHEZ, L., BLANCO, M. C., & LÓPEZ-QUINTELA, M. A. Electrochemical synthesis of silver nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2000, **104**(41), 9683-9688

55. SINGARAVELAN, R., & BANGARU SUDARSAN ALWAR, S. Electrochemical synthesis, characterisation and phytogenic properties of silver nanoparticles. *Applied Nanoscience*. 2015, **5**, 983-991

56. KAABIPOUR, S., & HEMMATI, S. A review on the green and sustainable synthesis of silver nanoparticles and one-dimensional silver nanostructures. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2021, **12**(1), 102-136

57. MARIYCHUK, R., GRULOVA, D., GRISHCHENKO, L. M., LINNIK, R. P., & LISNYAK, V. V. Green synthesis of non-spherical gold nanoparticles using Solidago canadensis L. extract. *Applied Nanoscience*. 2020, **10**(12), 4817-4826

58. FIZER, M. M., MARIYCHUK, R. T., & FIZER, O. I. Gold nanoparticles green synthesis with clove oil: spectroscopic and theoretical study. *Applied Nanoscience*. 2022, **12**(3), 611-620

59. KAKAKHEL, M. A., SAJJAD, W., WU, F., BIBI, N., SHAH, K., YALI, Z., & WANG, W. Green synthesis of silver nanoparticles and their shortcomings, animal blood a potential source for silver nanoparticles: A review. *Journal of Hazardous Materials Advances*. 2021, **1**, 100005

60. MARIYCHUK, R., SMOLKOVÁ, R., BARTOŠOVÁ, V., ELIAŠOVÁ, A., GRISHCHENKO, L. M., DIYUK, V. E., & LISNYAK, V. V. The regularities of the Mentha piperita L. extract mediated synthesis of gold nanoparticles with a response in the infrared range. *Applied Nanoscience*. 2022, **12**(4), 1071-1083

61. SIDDIQI, K. S., HUSEN, A., & RAO, R. A. A review on biosynthesis of silver nanoparticles and their biocidal properties. *Journal of nanobiotechnology*. 2018, **16**, 1-28

62. VANLALVENI, C., LALLIANRAWNA, S., BISWAS, A., SELVARAJ, M., CHANGMAI, B., & ROKHUM, S. L. Green synthesis of silver nanoparticles using plant extracts and their antimicrobial activities: A review of recent literature. *RSC advances*. 2021, **11**(5), 2804-2837

63. SARAVANAN, A., KUMAR, P. S., KARISHMA, S., VO, D. V. N., JEEVANANTHAM, S., YAASHIKAA, P. R., & GEORGE, C. S. A review on biosynthesis of metal nanoparticles and its environmental applications. *Chemosphere*. 2021, **264**, 128580

64. HUANG, C., CHEN, X., XUE, Z., & WANG, T. (. Effect of structure: A new insight into nanoparticle assemblies from inanimate to animate. Science advances, 6(20), eaba1321

65. MARKS, L. D., & PENG, L. Nanoparticle shape, thermodynamics and kinetics. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2016, **28**(5), 053001

66. ANDRIEVSKI, R. A. Review of thermal stability of nanomaterials. *Journal of materials science*. 2014, **49**, 1449-1460

67. KANG, H., BUCHMAN, J. T., RODRIGUEZ, R. S., RING, H. L., HE, J., BANTZ, K. C., & HAYNES, C. L. Stabilization of silver and gold nanoparticles: preservation and improvement of plasmonic functionalities. *Chemical reviews*. 2018, **119**(1), 664-699.

68. JAVED R., ZIA, M., NAZ, S, AISIDA, S.O., UL AIN, N., AO, O. Role of capping agents in the application of nanoparticles in biomedicine and environmental remediation: recent trends and future prospects. *J Nanobiotechnol*. 2020, **18**, 172

69. IBRAHIM, A.M., ALZAHRANI, H.A.A., ABD EL-LATIF, M.M., SELIM, M.M. Influence of different stabilizers on the morphology of gold nanoparticles. *Bull Natl Res Cent*. 2019, **43**, 33

70. JINGRU, L, ZENGMING, W., HUI, Z., JING, G. & AIPING, Z. Progress in the development of stabilization strategies for nanocrystal preparations, *Drug Delivery*. 2021, **28**(1), 19-36

71. SHAMEEM, M. M., SASIKANTH, S. M., ANNAMALAI, R., & RAMAN, R. G. A brief review on polymer nanocomposites and its applications. *Materials Today: Proceedings*. 2021, **45**, 2536-2539

72. GRUBBS, R. B. Roles of polymer ligands in nanoparticle stabilization. *Polymer Reviews*. 2007, **47**(2), 197-215

73. M. AGUILAR, N., PEREZ-AGUILAR, J. M., GONZÁLEZ-CORONEL, V. J., SORIANO MORO, J. G., & SANCHEZ-GAYTAN, B. L. Polymers as versatile players in the stabilization, capping, and design of inorganic nanostructures. *Acs Omega*. 2021, **6**(51), 35196-35203

74. MADKOUR, M., BUMAJDAD, A., & AL-SAGHEER, F. To what extent do polymeric stabilizers affect nanoparticles characteristics. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2019, **270**, 38-53

75. HUSSAIN, F., HOJJATI, M., OKAMOTO, M., & GORGA, R. E. Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. *Journal of composite materials*. 2006, **40**(17), 1511-1575

76. OMANOVIĆ-MIKLIČANIN, E., BADNJEVIĆ, A., KAZLAGIĆ, A., & HAJLOVAC, M. Nanocomposites: A brief review. *Health and Technology*. 2020, **10**(1), 51-59

77. VINYAS, M., ATHUL, S. J., HARURSAMPATH, D., LOJA, M., & THOI, T. N. A comprehensive review on analysis of nanocomposites: from manufacturing to properties characterization. *Materials Research Express*. 2019, **6**(9), 092002

78. QADIR, A., LE, T. K., MALIK, M., MIN-DIANEY, K. A. A., SAEED, I., YU, Y., ... & PHAM, P. V. Representative 2D-material-based nanocomposites and their emerging applications: a review. *RSC advances*. 2021, **11**(39), 23860-23880

79. REDDY, M. S. B., PONNAMMA, D., CHOUDHARY, R., & SADASIVUNI, K. K. A comparative review of natural and synthetic biopolymer composite scaffolds. *Polymers*. 2021, **13**(7), 1105

80. BIRAJDAR, M. S., JOO, H., KOH, W. G., & PARK, H. Natural bio-based monomers for biomedical applications: a review. *Biomaterials Research*. 2021, **25**(1), 8

81. GUPTA, R. K., GUHA, P., & SRIVASTAV, P. P. Natural polymers in bio-degradable/edible film: A review on environmental concerns, cold plasma technology and nanotechnology application on food packaging-A recent trends. *Food Chemistry Advances*. 2022, **1**, 100135

82. MENG, Z., ZHENG, X., TANG, K., LIU, J., & QIN, S. Dissolution of natural polymers in ionic liquids: A review. *e-Polymers*. 2012, **12**(1), 028

83. MOHAMMED, A. S. A., NAVEED, M., & JOST, N. Polysaccharides; classification, chemical properties, and future perspective applications in fields of pharmacology and biological medicine (a review of current applications and upcoming potentialities). *Journal of Polymers and the Environment*. 2021, **29**, 2359-2371

84. SHAMSHINA, J. L., BERTON, P., & ROGERS, R. D. Advances in functional chitin materials: a review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019, **7**(7), 6444-6457

85. KUMAR, M. N. R. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive and functional polymers*. 2000, **46**(1), 1-27

86. ZHONG, Y., CAI, J., & ZHANG, L. N. A review of chitin solvents and their dissolution mechanisms. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2020, **38**, 1047-1060

87. BAKSHI, P. S., SELVAKUMAR, D., KADIRVELU, K., & KUMAR, N. S. Chitosan as an environment friendly biomaterial–a review on recent modifications and applications. *International journal of biological macromolecules*. 2020, **150**, 1072-1083

88. BROQUÁ, J., ZANIN, B. G., FLACH, A. M., MALLMANN, C., TABORDA, F. G. D., MACHADO, L. E. L., & DIAS, R. J. S. P. Methods

of chitin production a short review. *Am. J. Biomed. Sci. Res.* 2019, **3**, 307-314

89. ARANAZ, I., ALCÁNTARA, A. R., CIVERA, M. C., ARIAS, C., ELORZA, B., HERAS CABALLERO, A., & ACOSTA, N. Chitosan: An overview of its properties and applications. *Polymers.* 2021, **13**(19), 3256

90. JOSEPH, S. M., KRISHNAMOORTHY, S., PARANTHAMAN, R., MOSES, J. A., & ANANDHARAMAKRISHNAN, C. A review on source-specific chemistry, functionality, and applications of chitin and chitosan. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*. 2021, **2**, 100036

91. DIVYA, K., & JISHA, M. S. Chitosan nanoparticles preparation and applications. *Environmental chemistry letters*. 2018, **16**, 101-112

92. EL-HEFIAN, E. A., NASEF, M. M., & YAHAYA, A. H. Chitosan physical forms: A short review. *Aust. J. Basic Appl. Sci.* 2011, **5**(5), 670-677

93. KRAVANJA, G., PRIMOŽIČ, M., KNEZ, Ž., & LEITGEB, M. Chitosan-based (Nano) materials for novel biomedical applications. *Molecules*. 2019, **24**(10), 1960

94. KALAIVANI, R., MARUTHUPANDY, M., MUNEESWARAN, T., BEEVI, A. H., ANAND, M., RAMAKRITINAN, C. M., & KUMARAGURU, A. K. Synthesis of chitosan mediated silver nanoparticles (Ag НЧ) for potential antimicrobial applications. *Frontiers in Laboratory Medicine*. 2018, **2**(1), 30-35

95. LOU, C. W., CHEN, A. P., LIC, T. T., & LIN, J. H. Antimicrobial activity of UV-induced chitosan capped silver nanoparticles. *Materials Letters.* 2014, **128**, 248-252

96. BUI, V. K. H., PARK, D., & LEE, Y. C. Chitosan combined with ZnO, TiO_2 and Ag nanoparticles for antimicrobial wound healing applications: a mini review of the research trends. *Polymers*. 2017, **9**(1), 21

97. MORSI, R. E., ALSABAGH, A. M., NASR, S. A., & ZAKI, M. M. Multifunctional nanocomposites of chitosan, silver nanoparticles, copper

nanoparticles and carbon nanotubes for water treatment: antimicrobial characteristics. *International journal of biological macromolecules*. 2017, **97**, 264-269

98. BADAWY, M. E., LOTFY, T. M., & SHAWIR, S. Preparation and antibacterial activity of chitosan-silver nanoparticles for application in preservation of minced meat. *Bulletin of the National Research Centre*. 2019, **43**(1), 1-14

99. BOTELHO, C. M., FERNANDES, M. M., SOUZA, J. M., DIAS, N., SOUSA, A. M., TEIXEIRA, J. A., & ZILLE, A. New textile for personal protective equipment - plasma chitosan/silver nanoparticles nylon fabric. *Fibers*. 2021, **9**(1), 3

100. QIN, H., LI, J., HE, B., SUN, J., LI, L., & QIAN, L. Novel wearable electrodes based on conductive chitosan fabrics and their application in smart garments. *Materials*. 2018, **11**(3), 370

101. TRINH, D. C., DANG, T. M. D., TRAN, K. H., & DANG, M. C. Preparation of conductive ink based on silver nanoparticles. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2019, **10**(4), 045007

102. XING, L., ZHAO, Q., ZHENG, X., HUI, M., PENG, Y., ZHU, X., & YAN, Z. Porous Ag-chitosan nanospheres bridged by cysteine residues for colorimetric sensing of trace Hg^{2+}. *ACS Applied Nano Materials*. 2021, **4**(4), 3639-3646

103. MALAKHOVSKA, T. O., POGODIN, A. I., FILEP, M. J., POP, M. M., STUDENYAK, Y. I., NEMESH, K. M., & VOROBIOV, S. Optical characteristics of silver-based nanocomposites fabricated by an environmentally friendly method. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2023, **26**(1), 076-083

104. MALAKHOVSKA, T. O., POGODIN, A. I., FILEP, M. J., MARIYCHUK, R., POP, M. M., STUDENYAK, Y. I., & SABOV, M. Y. Structure and optical characterization of chitosan-chitin/Ag nanocomposite thin films. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2024, **27**(1), 040-053

105. ESSEL, T. Y., KOOMSON, A., SENIAGYA, M. P. O., COBBOLD, G. P., KWOFIE, S. K., ASIMENG, B. O., & TIBURU, E. K. Chitosan composites synthesized using acetic acid and tetraethylorthosilicate respond differently to methylene blue adsorption. *Polymers.* 2018, **10**(5), 466

106. ARGÜELLES-MONAL, W. M., LIZARDI-MENDOZA, J., FERNÁNDEZ-QUIROZ, D., RECILLAS-MOTA, M. T., & MONTIEL-HERRERA, M. Chitosan derivatives: introducing new functionalities with a controlled molecular architecture for innovative materials. *Polymers.* 2018, **10**(3), 342

107. HUANG, J., LU, Y., WU, W., LI, J., ZHANG, X., ZHU, C., & SONG, W. Amino-functionalized sub-40 nm ultrathin Ag/ZnO transparent electrodes for flexible polymer dispersed liquid crystal devices. *Journal of Applied Physics*. 2017, **122**(19), 195302

108. GONG, J., DAI, R., WANG, Z., & ZHANG, Z. Thickness dispersion of surface plasmon of Ag nano-thin films: Determination by ellipsometry iterated with transmittance method. *Scientific reports.* 2015, **5**(1), 9279

109. CARLBERG, M., POURCIN, F., MARGEAT, O., LE ROUZO, J., BERGINC, G., SAUVAGE, R. M., ... & ESCOUBAS, L. Spectroscopic ellipsometry study of silver nanospheres and nanocubes in thin film layers. *Optical Materials Express.* 2017, **7**(12), 4241-4248

110. WAN, D., CHEN, H. L., LIN, Y. S., CHUANG, S. Y., SHIEH, J., & CHEN, S. H. Using spectroscopic ellipsometry to characterize and apply the optical constants of hollow gold nanoparticles. *ACS nano.* 2009, **3**(4), 960-970

111. POGODIN A.I., MALAKHOVSKA T.O., FILEP M.J., KOKHAN O.P., SHENDER I.O., STUDENYAK Y.I., ZHUKOVA Y.P. Optical pseudogap of $Ag_7(Si_{1-x}Ge_x)S_5I$ solid solutions. *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2022, **23**(2), 77-85

112. POGODIN A.I., FILEP M.J., MALAKHOVSKA T.O., VAKULCHAK V.V., KOMANICKY V., IZAI V.Y., KÚŠ P. Microstructural, mechanical and electrical properties of superionic

$Ag_{6+x}(P_{1-x}Ge_x)S_5I$ ceramic materials. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2022, **171**, 111042

113. AYDIN C., ABD EL-SADEK M.S., ZHENG K., YAHIA I.S., YAKUPHANOGLU F. Synthesis, diffused reflectance and electrical properties of nanocrystalline Fe-doped ZnO via sol–gel calcination technique. *Optics & Laser Technology*. 2013, **48**, 447-452

114. HONG E.J., KIM Y.S., CHOI D.G., SHIM M.S. Cancer-targeted photothermal therapy using aptamer-conjugated gold nanoparticles. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018, **67**. 429-436.

115. AMIRJANI A., KOOCHAK N.N., HAGHSHENAS D.F. Synthesis of silver nanotriangles with tunable edge length: a promising candidate for light harvesting purposes within visible and near–infrared ranges. *Materials Research Express*. 2018, **6**(3), 036204

116. ШЕВЧУК В.Н., БЕЛЮХ В.М., ПОПОВИЧ Д.І., УСАТЕНКО Ю.М. Вплив d-іонів на спектри дифузного відбивання нанопорошків TiO_2. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2011, **12**(1), 95-100

117. KUBELKA P., MUNK F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche (Contribution to the optic of paint). *Zeitschriftfur Technische Physik*. 1931, **12**. 593-601

118. YANG L, KRUSE B. Revised Kubelka–Munk theory. I. Theory and application. *Journal of the Optical Society of America A*. 2004, **21**. 1933-1941

119. MORALES A.E., MORA E.S, PAL U. Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Revista Mexicanade Fisica*. 2007, **53**. 18.-22

120. SENTHILKUMAR V., VICKRAMAN P., RAVIKUMAR R. Synthesis of fluorine doped tin oxide nanoparticles by sol–gel technique and their characterization. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2010, 53. 316-321

121. YAKUPHANOGLU F., MEHROTRA R., GUPTA A., MUNOZ M. Nanofiber organic semiconductors: The effects of nanosize on the electrical

charge transport and optical properties of bulk polyanilines. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009, 114, 794-799

122. MEIKHAIL M.S., ABDELGHANY A.M., ALDHABI A.A. Preparation and Characterization of Silver and Gold Nanoparticles and Study Influence on Physical Properties of PVA/PVP nanocomposites. *Journal of Advances in Physics*. 2017, **13**(1)

123. HU, X., LI, Y., TIAN, J., YANG, H., & CUI, H. Highly efficient full solar spectrum (UV-vis-NIR) photocatalytic performance of Ag_2S quantum dot/TiO_2 nanobelt heterostructures. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017, **45**, 189-196

124. KHLEBTSOV, N. G. Determination of size and concentration of gold nanoparticles from extinction spectra. *Analytical chemistry*. 2008, **80**(17), 6620-6625

125. AMENDOLA, V., & MENEGHETTI, M. Size evaluation of gold nanoparticles by UV− vis spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2009, **113**(11), 4277-4285

126. AMIRJANI, A., KOOCHAK, N. N., & HAGHSHENAS, D. F. Synthesis of silver nanotriangles with tunable edge length: a promising candidate for light harvesting purposes within visible and near–infrared ranges. *Materials Research Express*. 2018, **6**(3), 036204

127. FILEP, M., MOLNÁR, K., SABOV, M., CSOMA, Z., & POGODIN, A. Structural, thermal, and optical properties of Co^{2+} and Mg^{2+} doped $K_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ single crystals. *Optical Materials*. 2021, **122**, 111753