**«Сучасні технології синтезу нанодисперсних порошків для матеріалів та виробів конструкційного, функціонального і біомедичного призначення»**
(автори Рагуля А.В., Васильків О.О., Уварова І.В., Куліков Л.М., Іващенко О.А., Притула І.М., Малюкін Ю.В., Масалов А.О., Константінова Т.Є., Даніленко І.А.),
*яка висунута ІПМ НАН України на конкурс для присудження Державної премії України в галузі науки і техніки за 2015 р.*

Метою роботи є започаткування наноіндустрії в Україні шляхом розробки й застосування дослідно-промислових і лабораторних технологій виробництва нанорозмірних порошків різних речовин і призначення, а також технологій отримання з цих порошків виробів пасивної електроніки, конструкційної кераміки, матеріалів лазерної техніки, імплантатів та біомедичних засобів і носіїв ліків.

Нанопорошки є на сьогодні найважливішим високотехнологічним продуктом, потрібним для виробництва широкої гами наноструктурних матеріалів і виробів, що мають визначні характеристики. У промислово розвинених країнах **нанотехнології** стали головним фактором глобального науково-технічного прогресу: так, вже розроблено чимало технологій практично поставленого на потік отримання нанопорошків різних матеріалів загальним обсягом 270 тис. тон (із перспективою зростання цього показника до 1,6 млн. тон на рік у 2020 р.). Водночас, в Україні нанотехнології ще не визначають її економічний розвиток, і цей стан потрібно швидко змінювати.

**Робота в цілому вирішує комплексну науково-технічну проблему отримання нанодисперсних порошків різних хімічних сполук і фаз, які мають високий попит у світі і формують сегмент ринку, що швидко розвивається (приріст – понад 10% на рік), дозволяючи в багато разів диверсифікувати високотехнологічну продукцію України і підвищити конкурентоздатність продукції як традиційних, так і новітніх галузей промисловості нашої держави.**

Зокрема, **конкурентними перевагами роботи** є те, що:

- розроблено технології синтезу нанопорошків, які **є принципово новими** і не мають аналогів у світі, причому характеристики кінцевої продукції перебувають на рівні світових, а деякі з них навіть їх перевищують;
- вартість нанопорошків, що виробляються за цими технологіями, суттєво нижча за вартість конкурентних аналогів на світовому ринку – що, в свою чергу, дозволяє вирішити проблему рентабельності виробів із нанопорошків;
- авторські технології базуються на використанні вітчизняної природної сировини, що, в свою чергу, є одним із безпосередніх вагомих чинників подальшого ефективного розвитку власної сировинної бази промисловості нашої держави;

- авторські нанопорошки високої якості та широкої палітри дозволяють диверсифікувати виробництво у різних галузях вітчизняної промисловості за широким спектром номенклатури продукції, отриманої з цих порошків;
- авторські дослідно-промислові технології виробництва тонкої технічної та медичної керамік мають властивості, які суттєво перевершують існуючі аналоги;
- забезпечується організація нових робочих місць високого рівня кваліфікації (так, на сьогодні вже працює декілька пілотних виробництв оксидних нанопорошків і виготовленої на їх основі продукції);
- представлені авторські розробки здатні суттєво посприяти підйомові української промисловості на якісно новий рівень та зміні структури промисловості країни – за рахунок виготовлення власної високотехнологічної і конкурентоспроможної продукції (з можливістю її експорту за кордон);
- розроблені технології і якість нанопорошків вже стали об'єктом залучення вітчизняних і зарубіжних інвестицій (зокрема, створено Українську старт-ап компанію «ТОВ НАНОТЕХЦЕНТР») та заслужили довіру споживачів. Ці технології та продукти на сьогодні вже широко відомі як у нашій державі, так і за її межами;
- результати авторських робіт знайшли відображення у численних вітчизняних та зарубіжних публікаціях і підтримані фінансуванням з боку авторитетних світових фондів у вигляді грантів, спільних проектів (тобто прямих закордонних інвестицій у вітчизняну наноіндустрію);
- результати робіт є частиною кандидатських і докторських дисертацій як авторів роботи, так і цілої низки їхніх учнів, а дані про створені авторами технології увійшли до навчальних курсів національних технічних університетів, впливаючи, тим самим, на підготовку перспективних кадрів для потреб вітчизняної наноіндустрії.

*Усі наведені показники конкурентоздатності роботи свідчать про системний підхід, який використано авторами для розв'язання окресленого вище спектру комплексних проблем.*

*При цьому наукова новизна роботи полягає у:* 1) створенні наукових основ синтезу нанопорошків широкого кола неорганічних сполук у процесах із контрольованою швидкістю проходження хімічних реакцій; 2) формуванні наночастинок оксидних матеріалів у процесі співосадження з розчинів при обробці ультразвуком та імпульсним магнітним полем (що, в свою чергу, вирішує проблему деагломерації); 3) синтезі нанопорошків простих і складних мультикатіонних оксидних фаз в умовах контрольованого нановибуху попередньо створених нанореакторів; 4) синтезі та інтенсивній механічній обробці (з подальшим низькотемпературним синтезом) і окремих тугоплавких сполук, і твердих розчинів на їх основі; 5) низькотемпературному хімічному осадженні з парової фази (CVD) та активації процесів інтеркаляції при отриманні графеноподібних дихалькогенідів; 6) направленій, завдяки наночастинкам, доставці ліків та люмінесцентних маркерів нового покоління у біології й медицині.

**Синтез нанодисперсних порошків простих та складних оксидних фаз в умовах із контрольованою швидкістю перетворення нестійких прекурсорів**

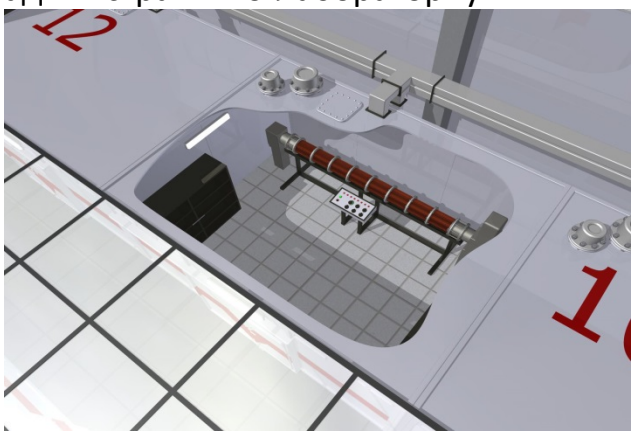
***(А.В. Рагуля, ІПМ НАН України, м. Київ)***

**Науковою основою методу** є встановлення закономірностей і вивчення конкурентних процесів утворення і росту зародків нової фази, що надає можливість керувати обома термічно активованими процесами, які відбуваються паралельно, шляхом зміни їх кінетику через швидкість нагріву.

**Розроблено** дослідно-промислові технології безперервного синтезу нанопорошків оксидів (у т.ч. складних), нітридів, карбідів та інших тугоплавких фаз методом розкладання нестійких сполук в умовах використання авторського устаткування – градієнтних обертових печей. Прикладами є авторські нанокристалічні порошки оксидів (із розміром частинок від 6 до 40 нм) функціональних матеріалів $BaTiO_3$, $Ba_{1-x}Ca_xTi_{1-y}(Y, Nb, Fe)_yO_3$, $TiO_2$ (анатаз), ферити, (1÷8 мол.%$Y_2O_3$)$ZrO_2$, TiN, TiCN, BN, AlN, $Si_3N_4$, SiC.

***В ІПМ НАН України вже розроблено і виготовлено устаткування для дослідно-промислового виробництва нанопорошку титанату барію (потенційна потужність – до 25 т на рік) і створено виробничу ділянку.*** Технологію синтезу нанодисперсного порошку $TiO_2$ перевірено на потужностях Солікамського дослідного металургійного заводу в 2007 р.

- **Спроектовано** потужності напівавтоматичного заводу для виробництва нанопорошків (з орієнтовними промисловою площею 3000 м$^2$ і потужністю 360 тонн/рік), що міститиме зони: виробництва; підготовки виробництва; адміністративно-лабораторну.



Чистий бокс з обертовим реактором всередині (проект)

Загальний вигляд виробничого корпусу напівавтоматичного заводу для синтезу нанопорошків (проект)

# Синтез наночастинок
## Технології отримання нанопорошків з української сировини

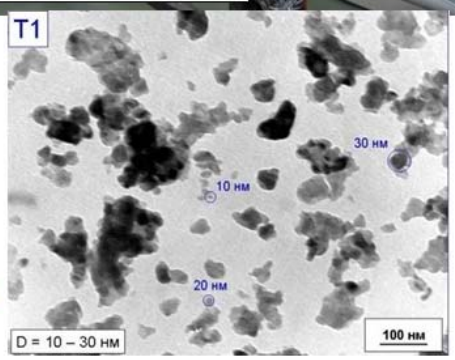
Обертова піч безперервної дії для синтезу нанопорошків $BaTiO_3$ та ін. оксидів

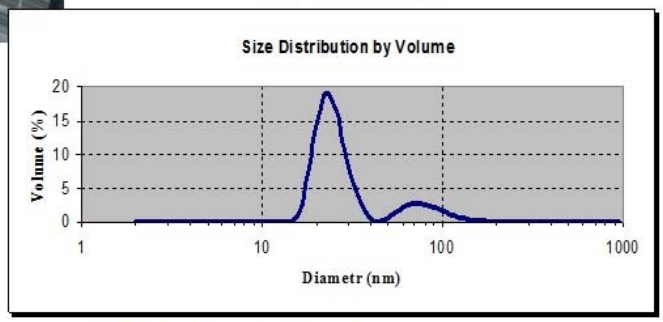
25–30 тон/рік

(світовий ринок – $0,7 млрд.)

$BaTiO_3$, $TiO_2$, $ZrO_2$ .....

**15–30 нм**



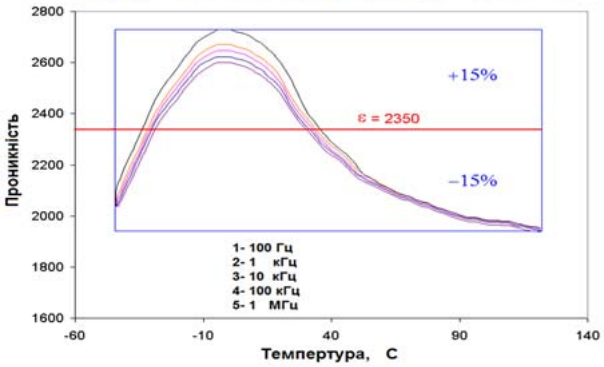



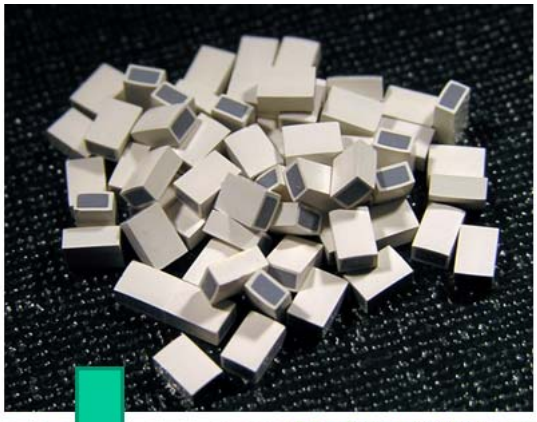

**ІПМ ім. І.М. Францевича**

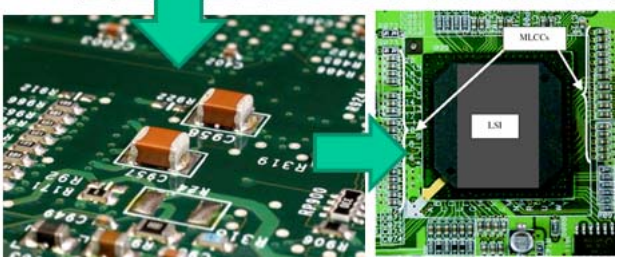
**Багатошарові керамічні конденсатори з нанопорошків титанату барію і нікелю власного виробництва**

## Ni-$BaTiO_3$ БШКК (1нФ-3мкФ)

- 0402 серія конденсаторів (розмір: 1.5 мм x 0.75мм x 0.75мм, с 300 шарами діелектрику товщиною 0.2мкм і шарами Ni електродів товщиною 0.3мкм.
- X7R-тип діелектрику (варіація ємності ±15% у діапазоні температур -55+120 °C).





**Дослідно-промислові технології та дільниця хімічного синтезу нанопорошків оксидів із розміром частинок 10–40 нм**

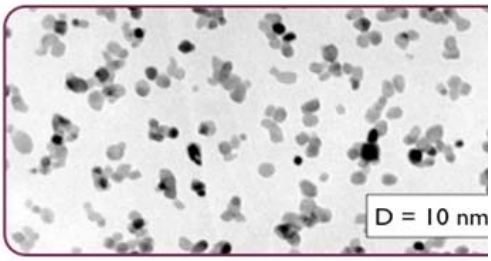
***(Т.Є. Константінова, І.А. Даніленко, ДонФТІ НАН України, м.Київ)***

- **Науковою основою методу** є вивчення процесів формування оксидів із водного розчину солей та фундаментальні знання в галузі механізмів формування наночастинок у випадку спільного осадження, яке суттєво відрізняється від того, що наявне як у твердих, так і рідких розчинах.
- **Розроблено** хімічний метод синтезу, до якого включено низку оптимізованих за параметрами фізичних дій (ультразвук, імпульсне магнітне поле та НВЧ-обробка), наявних ще до утворення кристалів. Цей метод забезпечує одержання нанопорошків із характеристиками на рівні світових аналогів і навіть вищими за них.

  **Технологія одержання нанопорошків базується на методі спільного осадження**, який у підсумку дає досить широкий діапазон розмірів, жорсткі агломерати та нестабільний фазовий склад. У розробленій технології реалізуються нові механізми: на першому етапі йдуть колективна кристалізація агрегатів частинок та розпад полімеризованої матриці аморфного гідроксиду, що призводять до зменшення розміру частинок; на другому – відбувається зорієнтоване зростання частинок (тобто мають місце дискретний або ж квантований механізми їх росту); на третьому – проходить об'єднання частинок (за рахунок дифузії кисню без утворення перешийків); на четвертому – відбувається дифузійне зростання за участю катіонів та аніонів (у низькотемпературному діапазоні спікання).

**Технологія забезпечує:**

- м`які агломерати
- заданий розмір частинок ( 5-50 нм)
- вузький розподіл частинок за розмірами
- заданий фазовий і хімічний склад



**<u>Технологія синтезу зносостійких нанокомпозитів із керамічною матрицею для нафтогазових насосів та вузлів тертя</u>**

**Науковою основою методу** є визначення та опрацювання всієї послідовності технологічних прийомів, необхідних для виготовлення стійких до зносу та деградації в агресивних середовищах нанокомпозиційних керамічних виробів.

**Розроблено** технологічні прийоми виготовлення зносостійких керамічних виробів (із максимальним використанням української сировини) та виготовлено нанокомпозиційні порошки на основі діоксиду цирконію.

**Проведено**: компактування заготовок одноосьовим та гідростатичним тисками; виготовлення (у т.ч. із використанням CAD/CAM) вищезгаданих виробів із близькою до кінцевої формою; їх подальше спікання, покликані мінімізувати кінцеву обробку.

Завдяки використанню нового методу введення домішок для систем **$ZrO_2$–3%$Y_2O_3$–n%$Al_2O_3$** та **$ZrO_2$–3%$Y_2O_3$–n%NiO** отримано композиційні структури змішаного «інтер-інтра» типу, що призвело до суттєвого підвищення частки транскристалітного руйнування та підвищення тріщиностійкості на 80–100% (порівняно з базовою системою **$ZrO_2$–3%$Y_2O_3$**).

**Прикладами** є плунжери шахтних гідронасосів; сопла для сипких тіл, рідин та газів; елементи медичних протезів; хімічно-стійка запірна арматура; компоненти паливних елементів тощо.

## Технології синтезу тугоплавких сполук

***(І.В. Уварова, ІПМ НАН України, м. Київ)***

**Науковою основою методів** є встановлення механізмів реакцій механосинтезу і механоактивації з подальшим низькотемпературним твердофазним синтезом, що сприяє збільшенню дефектності реагентів і тим самим зміщує початок і подальше проходження реакцій хімічної взаємодії в область знижених температур.

**Розроблено** технології механосинтезу та попередньої механоактивації з подальшим низькотемпературним твердофазним синтезом, потрібні для одержання нанорозмірних порошків тугоплавких сполук силіцидів, карбідів, боридів і твердих розчинів на їх основі. **Отримано** дослідні партії, надалі використані для нанесення цілої низки електролітичних композиційних, гальванофоретичних та гальваноплазмових покриттів, необхідних, зокрема, для ремонту і відновлення цілої низки деталей авіаційної техніки на профільних вітчизняних заводах тощо.

**Приклади**: нанорозмірні порошки $Mo_2C$, $CrB_2$, $Cr_3C_2$, WC, $Mo_xCr_{1-x}Si_2$, $(Cr_{0,96}Ta_{0,04})Si_2$, $Mo_xCr_yTa_zSi_2$, $(Mo_{0,94}Re_{06})Si_2$, $(Cr_{0,96}Re_{0,04})Si_2$ та (Cr,Ti)C, а також композиційні електролітичні покриття Ni–B та гальванофоретичні покриття КЕП–Ni–B+ФП-$Mo_2C$.

**Нанотехнології графеноподібних дихалькогенідів молібдену, вольфраму і ніобію та їх інтеркаляційних нанофаз**

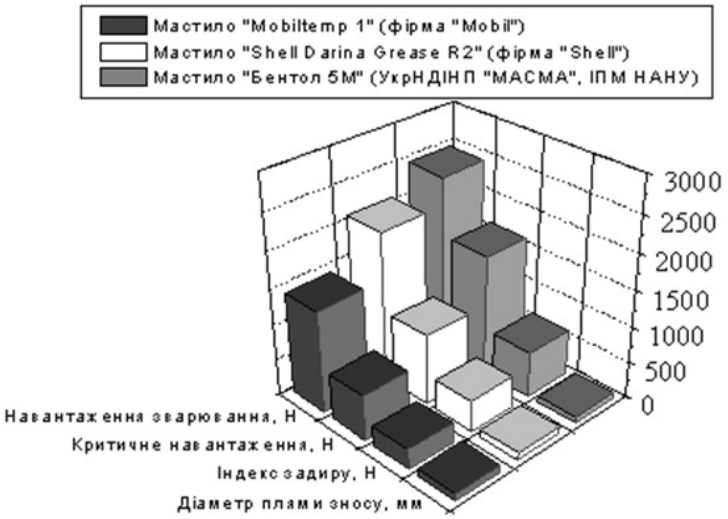
***(Л.М. Куліков, ІПМ НАН України, м. Київ)***

**Науковою основою методу** є систематичні дослідження з нанохімії, нанотехнологій і наноструктурного матеріалознавства порошків двовимірних (2D) графеноподібних дихалькогенідів *d*-перехідних металів.

**Розроблено** механізми: направленого синтезу графеноподібних наночастинок дихалькогенідів *d*-перехідних металів шляхом мікромеханічного розшарування ($MoS_2$); молекулярно-променевої епітаксії ($MoS_2$; $MoSe_2$); використання розчинних методів (колоїдні розчини у різних органічних розчинниках, $MoS_2$, $WS_2$, $MoSe_2$, $WSe_2$, $TaS_2$, $NbSe_2$) та реакції інтеркаляції літієм з подальшою обробкою інтеркалатів водою (2H–$MoS_2$, *n*-бутиллітій; $Li_xMoS_2$ ($0 < x \leq 1$) та CVD (розкладання тіомолібдату амонію в парах сірки; взаємодія $MoO_3$ з парою S чи $H_2S$ у потоці інертного газу-носія).

**Можливе застосування** 2D-наноматеріалів на основі графеноподібних дихалькогенідів *d*-перехідних металів у: твердих наномастилах; наноматеріалах для перетворювачів енергії; воденьвмісних наноматеріалах і водневих сенсорах (у водневій енергетиці); «наноброні»; фотокаталізі на напівпровідникових наночастинках тощо.

## Триботехнічні характеристики бентонітових мастил




Добавки графеноподібних наночастинок 2H-$MoS_2$ до модельних зразків високотемпературних комплексно-кальцієвих, комплексно-літієвих та бентонітових мастил поліпшують їх змащувальні характеристики при незначних змінах реологічних та фізико-хімічних властивостей. На підставі лабораторних та стендових випробувань збільшених зразків та дослідних партій високотемпературних мастил з графеноподібними частинками дисульфіду молібдену підтверджено позитивний вплив зазначених функціональних додатків на змащувальні властивості мастил.

## Функціональна нанокераміка

***(О.О. Васильків, ІПМ НАН України, м. Київ)***

**Науковою основою методу** є концепція наноінженерії нанопорошків однорідних мультикатіонних оксидних нанорозмірних порошків, які отримують шляхом «збірки» мікро- і нанореакторів та в умовах їх контрольованого нановибуху або ж сонохімічного перетворення.

**Розроблено**: технології отримання нанопорошків для нанокомпозитів, і зокрема діоксид-цирконієвих нанорозмірних порошків, оксиду ітрію, нанокомпозитів платини, паладію та золота з тетрагональним діоксидом цирконію, кубічного діоксиду цирконію, оксиду церію, твердого розчину оксиду гадолінію в оксиді церію, чотириметалевого оксиду $LaSrGaMgO_{3-x}$ (із заданими оптимальними характеристиками та властивостями), **в режимі нановибуху** для подальшого використання в: іонних провідниках; високотемпературних надпровідниках; кисневих датчиках для транспортних засобів тощо.

**Вперше** доведено й ефективність розробленого методу нановибухової кальцинації/деагломерування нанорозмірних порошків мультиметалевих оксидів та металокерамічних нанокомпозитів. Розроблено та **реалізовано** також методику сонохімічного синтезу/вживлення нанокристалітів Pt, Pd та Au на поверхню та в об'єм матричних керамічних наноагрегатів (носіїв).

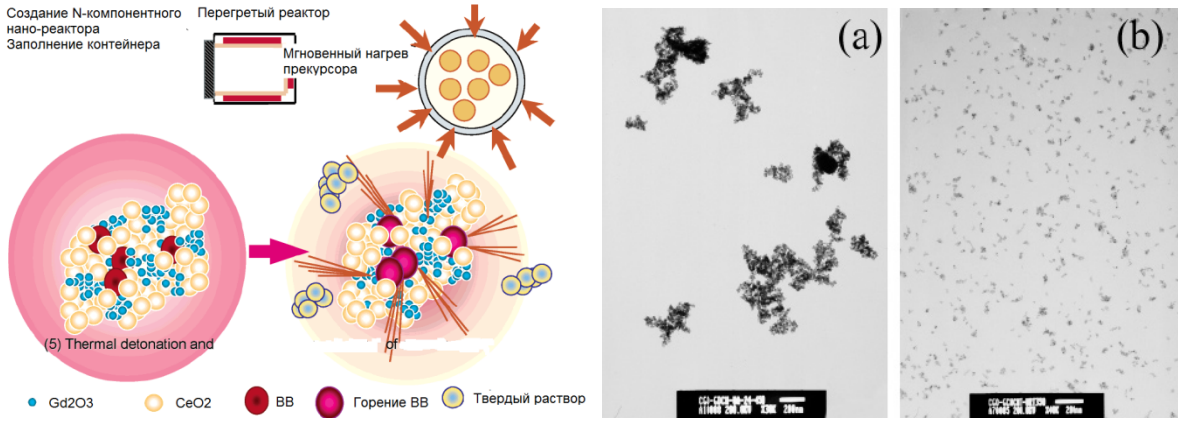
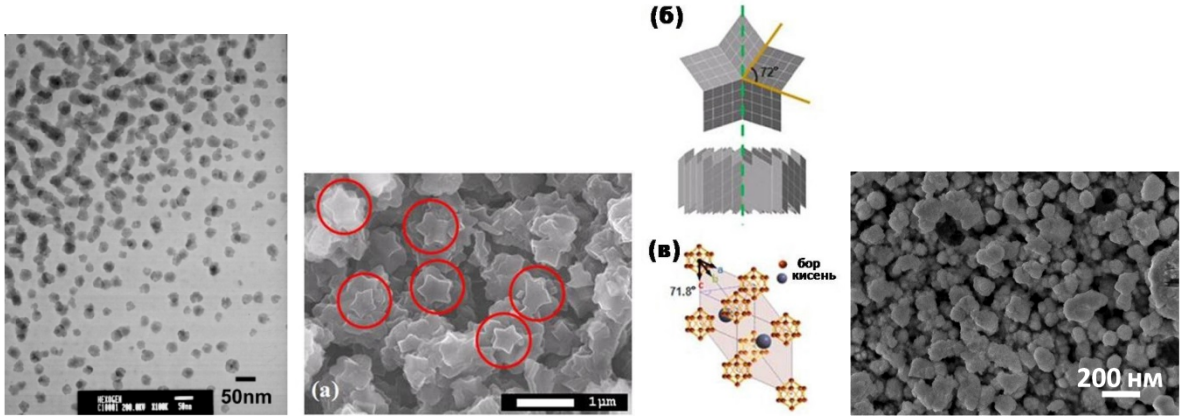



Схема вибухового синтезу в нанореакторі і зображення нанопорошків



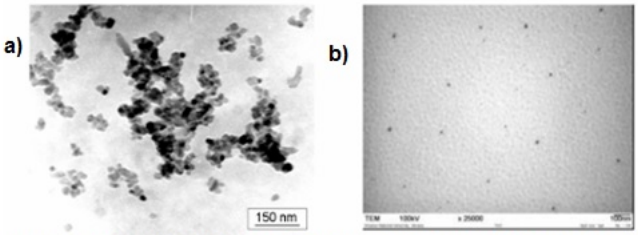

ТЕМ-зображення наночастинок $Ce_{0,8}Gd_{0,2}O_{2-x}$ $La_{0,8}Sr_{0,2}Ga_{0,85}Mg_{0,15}O_x$ і $B_6O$ (зірочки)

## Монокристали КДР з інкорпорованими нанокристалами $TiO_2$ (КДР:$TiO_2$)

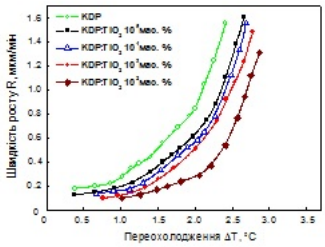
*(І.М. Притула, НТК «Інститут монокристалів» НАН України, м. Харків)*

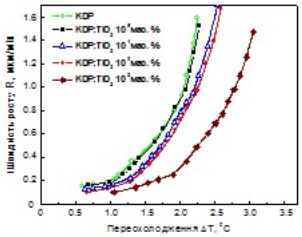
**Науковою основою методу** є комплексне дослідження структури, оптичних, нелінійно-оптичних і міцнісних властивостей композиційних систем КДР:$TiO_2$.
**Розроблено** нові ефективні нелінійно-оптичні середовища на основі діелектричної матриці КДР з інкорпорованими наночастинками та вивчено закономірності впливу наночастинок $TiO_2$ на функціональні властивості монокристалу КДР.
**Визначено** оптимальні умови кристалізації, що забезпечують отримання композиційного матеріалу КДР:$TiO_2$ із впорядкованим розподілом наночастинок в об'ємі матриці. Для композиційної нелінійно-оптичної системи КДР:$TiO_2$ **зафіксовано** збільшення ефективності генерації другої гармоніки в 1,7 разу відносно до чистого КДР. Проаналізовано механізм входження наночастинок $TiO_2$ в кристал і характер їх взаємодії з кристалічною матрицею. Експериментально **доведено**, що переважаючий захват наночастинок пірамідальними секторами росту кристалу зумовлений адсорбцією на їх поверхні фосфат-іонів $H_2PO_4^-$, $HPO_4^{2-}$.

### Нове нелінійно-оптичне середовище на основі кристалів дигідрофосфату калію з інкорпорованими нанокристалами діоксиду титану

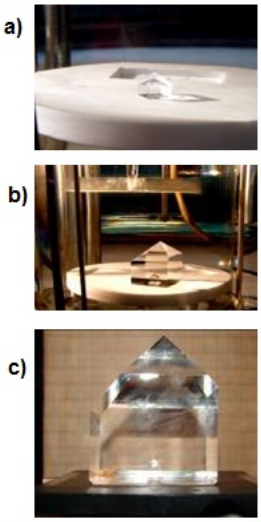



Електронно-мікроскопічне синтезованих нанокристалів $TiO_2$ (a); зображення нанокристалів $TiO_2$ після розчинення кристалів KDP:$TiO_2$ (b), нанокристали $TiO_2$ синтезовані у ДонФТІ НАНУ

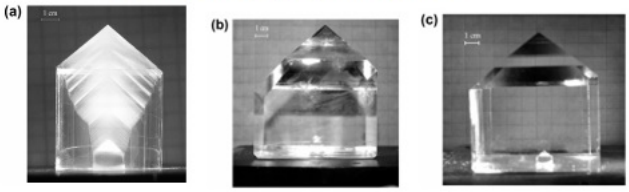



Залежність швидкості росту секторів {101} (a) та {100} (b) кристалів KDP та KDP:$TiO_2$ від переохолодження




Процес вирощування кристалів та KDP:$TiO_2$ – (a) затравка, (b) рост кристалу у кристалізаторі, (c) вирощений кристал KDP:$TiO_2$




Кристали KDP:$TiO_2$, вирощені при концентрації наночастинок $TiO_2$: $10^{-3}$ мас. % (a), $10^{-4}$ мас. % (b), $10^{-5}$ мас. % (c))

| Концентрація $TiO_2$ у розчині, мас.% | Концентрація $TiO_2$ в кристалле, мас.% |
|---|---|
| $10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ |
| $10^{-3}$ | $9 \cdot 10^{-4}$ |

## Носії для спрямованої доставки ліків

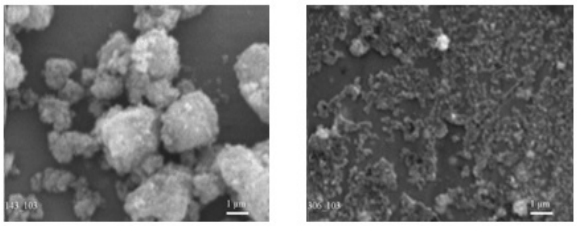
*(І.В. Уварова, О.А. Іващенко, ІПМ НАН України, м. Київ)*

**Науковою основою методу** є дослідження процесів адсорбції та контрольованого виділення лікарських речовин у різноманітні модельні середовища організму людини (лікар має знати, скільки ліків виділиться зі створених композиційних матеріалів й протягом якого часу це відбуватиметься).

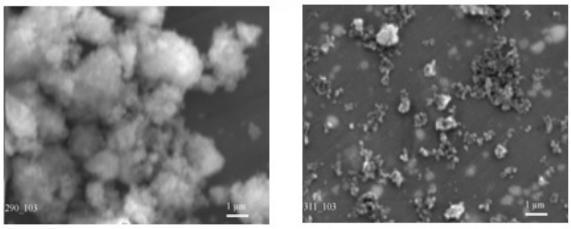
**Розроблено**: композиційні матеріали на основі гідроксиапатиту (ГАП) з адсорбованими ліками (рифампіцин та ципрофлоксацин), причому як без, так і з такими добавками срібла, що мають антибактеріальну, протилєпрозну та антитуберкульозну дію.

**Проведено:** попередню деагломерацію порошків перед адсорбційним закріпленням ліків, необхідну для рівномірного розподілу ліків поверхнею порошку. Як результат, було **одержано** однорідний композиційний матеріал.

Порошки ГАП: вихідний та після обробки низькоенергетичним ультразвуком у спирті

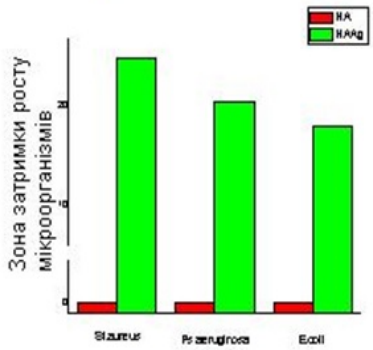


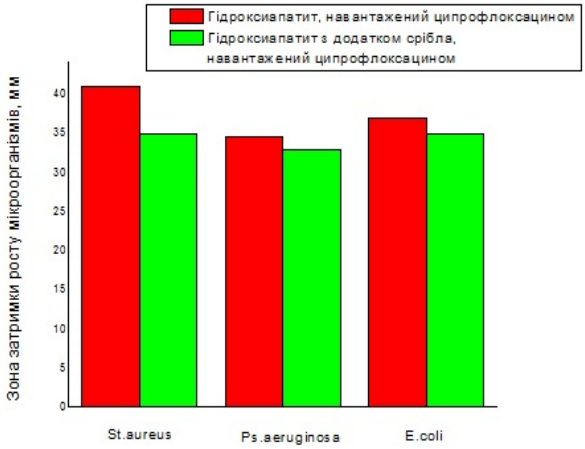
Порошок ГАП+Ag: вихідний та після обробки ультразвуком у середовищі етанолу на «УЗДН-А»



Антимікробна активність навантажених ципрофлоксацином ГАП та ГАП+Ag стосовно стандартних штамів культур *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* та *Escherichia coli*

Протимікробна активність ГАП та ГАП+Ag щодо стандартних штамів культур *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa* та *Escherichia coli*



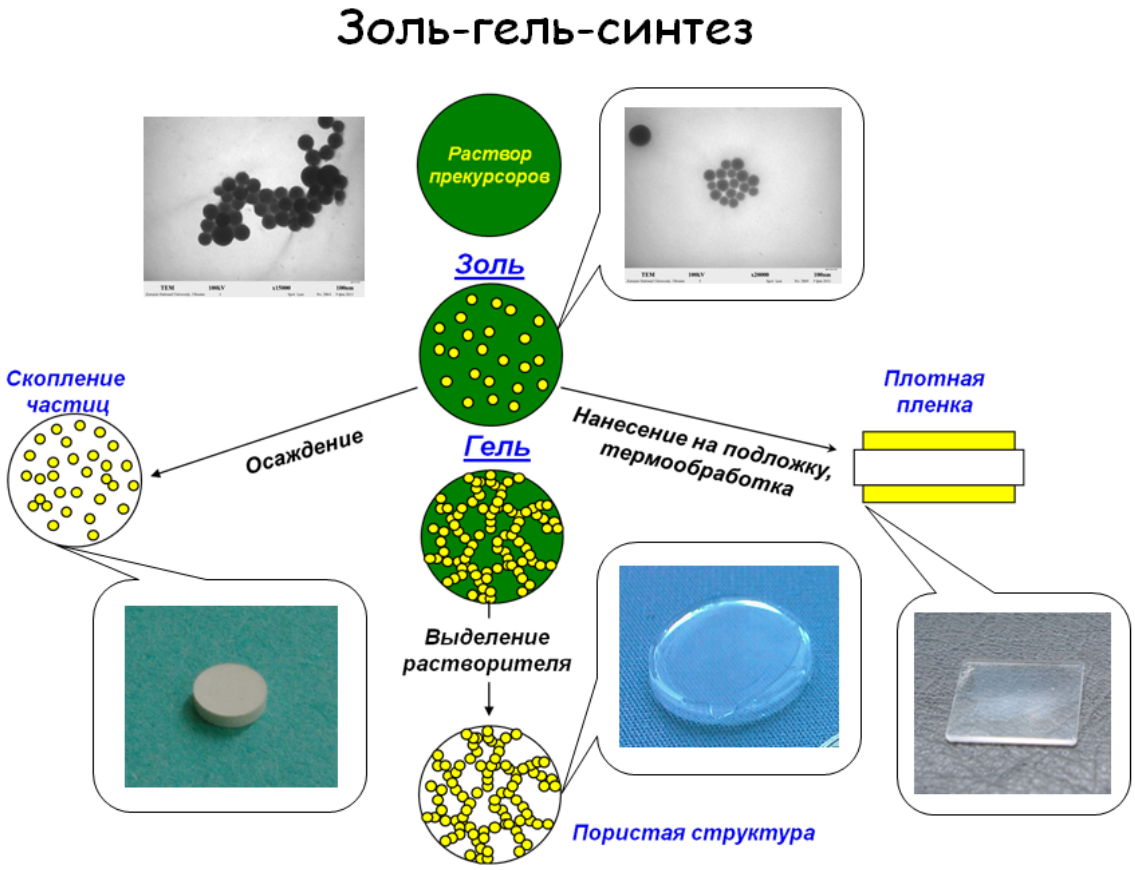
**Сучасні композиційні матеріали на основі неорганічних та органіко-неорганічних сполук для застосування в люмінесцентній, сцинтиляційній та освітлювальній техніці, а також моніторингу молекулярних подій у живих клітинах**

***(Ю.В. Малюкін, А.А. Масалов, ІСМА НАН України, м. Харків)***

**Науковою основою методу** є дослідження фундаментальних процесів формування електронних станів у нанокомпозитах.

**Розроблено**: нові композиційні матеріали на основі високопористих наноструктурованих ксерогелей та органічних сцинтиляторів; оригінальні методики синтезу водних колоїдних розчинів оксидних нанокристалів, що дозволяють отримувати частинки різних розмірів (від 1 до 300 нм) та факторів форми (від 1 до 15); біосумісні колоїдні розчини гібридних органіко-неорганічних матеріалів на основі оксидних наночастинок та органічних барвників; лабораторну технологію виробництва нанопорошків люмінофорів і лазерних матриць, яка дозволяє прецизійно контролювати концентрацію активних домішок і форму наночастинок розміром 15–60 нм, а також процес отримання люмінесцентних наноструктурованих матеріалів на основі широкозонних активованих діелектриків – для застосування у біомедичній галузі в якості люмінесцентних маркерів нового покоління.

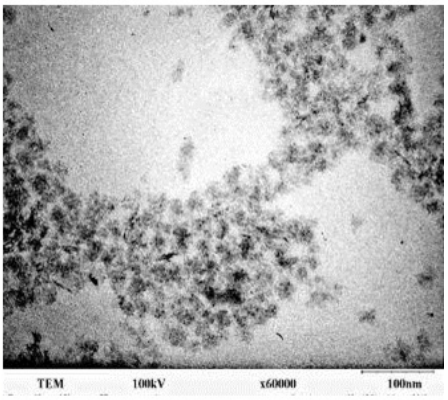
**Досліджено:** люмінесцентні та сцинтиляційні властивості одержаних матеріалів.



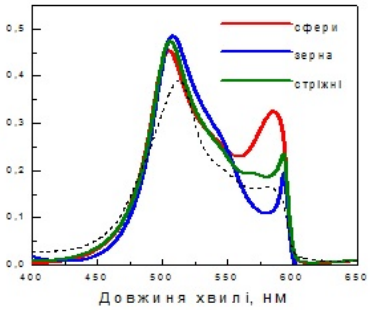
# Гібридні органіко-неорганічні матеріали

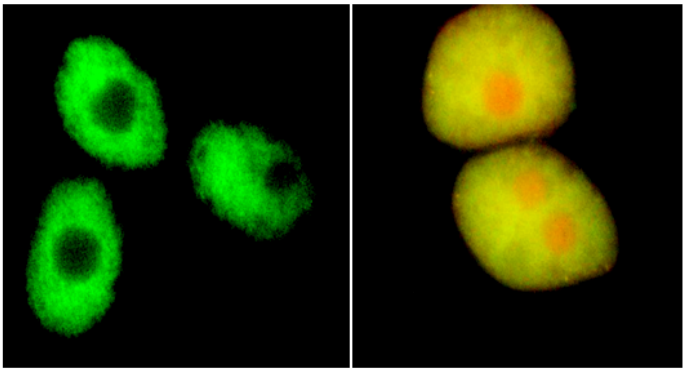
Зовнішній вигляд колоїдних розчинів нанокристалів $nReVO4:Eu^{3+}$ (Re = Y, Gd, La) з органічними барвниками

ПЕМ зображення комплексу «наночастинки–барвник JC-1»



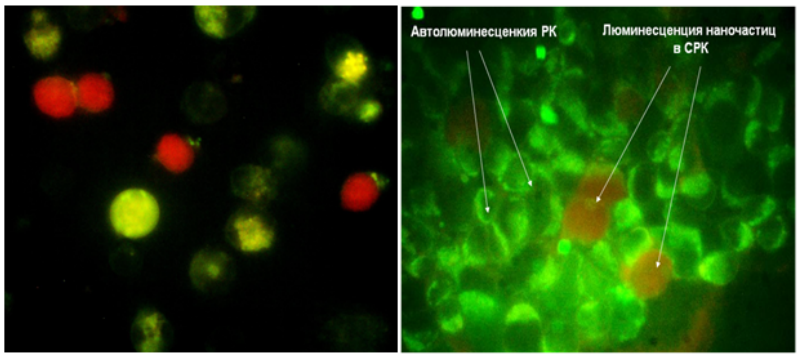

Спектри поглинання органіко-неорганічних матеріалів



Селективне накопичення нанокристалів в клітинах і клітинних органелах. Акумуляція нанокристалів $YVO_4:Eu^{3+}$ в ядрах гепатоцитів. Автофлуоресценція клітин (ліворуч), флюоресценція після інкубації клітин з наночастинками (праворуч)

Флуоресцентне зображення накопичення нанокристалів в стовбурових клітинах кісткового мозку (ліворуч) і стовбурових ракових клітинах аденокарциноми Ерліха (праворуч)



**Таким чином, можна стверджувати, що вперше в Україні започатковано принципово нову для України галузь сучасної індустрії**, що базується на виробництві нанопорошків, світовий ринок яких зараз складає мільярди доларів і швидко розвивається.

**Вперше** (причому не лише в Україні, а й у світі в цілому) в одному циклі робіт запропоновано як технології одержання нанопорошків, так і їх подальшого застосування у виробах конструкційного, функціонального та біомедичного призначення.

Також у рамках економічного розділу роботи проведено всебічний аналіз світового сегменту нанопорошків тугоплавких сполук на предмет визначення **ерспектив розвитку** цього сегменту ринку та місця на ньому вітчизняних (і зокрема власних авторських) нанотехнологій.

Загалом у роботі успішно вирішено цілу низку ключових завдань у рамках розв'язання комплексної науково-технічної проблеми – створення базових сучасних конкурентоздатних нанотехнологій і формування практичних засад подальшого розвитку в нашій державі новітньої різногалузевої наноіндустрії.

**Виробництво нанопорошків є нагальною вимогою сьогодення для України**, виконання якої дає потужний старт розвиткові високих технологій у техніці, електроніці, медицині тощо.

_____

**Робота**

**«Сучасні технології синтезу нанодисперсних порошків для матеріалів та виробів конструкційного, функціонального і біомедичного призначення»**

***Рагуля Андрій Володимирович, Васильків Олег Орестович, Уварова Ірина Володимирівна, Куліков Леонід Мінейович, Іващенко Олена Андріївна, Притула Ігор Михайлович, Малюкін Юрій Вікторович, Масалов Андрій Олександрович, Константінова Тетяна Євгеніївна, Даніленко Ігор Анатолійович***

Колектив із **10** претендентів опублікував **18** книг та **497** статей, що цитуються **3587** разів у системі «SCOPUS». Їх колективний індекс Хіршу дорівнює **25**. Число авторських патентів – **18**. У період із 1994 по 2014 рр. за тематикою роботи авторами та низкою їхніх учнів захищено **23** кандидатські та **5** докторських дисертацій.

Авторами роботи **створено** *Українську старт-ап компанію «ТОВ «НАНОТЕХЦЕНТР»*, що вже розпочала успішне **виробництво** нанопорошків різного функціонального призначення.