

Відділення фізико-хімії горючих копалин  
Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка  
Національна академія наук України

Львівський національний університет імені Івана Франка  
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова праця  
на правах рукопису

КИЦЯ  
Андрій Романович

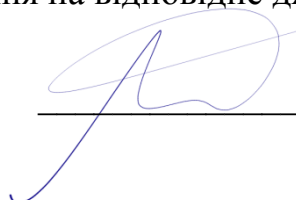
УДК 544.43; 544.77.051; 544.77.023.5; 546.56; 546.57; 546.74

ДИСЕРТАЦІЯ  
КІНЕТИКА ФОРМУВАННЯ  
Ag-, Cu- ТА Ni-ВМІСНИХ НАНОЧАСТИНОК У РОЗЧИНАХ

02.00.04 – «Фізична хімія»  
(шифр і назва спеціалізації)  
102 – «Хімія»      10 – «Природничі науки»  
(спеціальність)      (галузь знань)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук

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

  
\_\_\_\_\_ А. Р. КИЦЯ

Львів – 2022

*Висловлюю щирю подяку науковому консультанту, член-кореспонденту НАН України Ігорю Юліяновичу ЗАВАЛІЮ за всі цінні поради, рекомендації, наукові дискусії та підтримку під час виконання і оформлення дисертаційної роботи.*

*Вдячний долі за те, що мав можливість вчитися у відомих вчених, яких вже, на жаль, сьогодні немає серед нас, і яким не можу подякувати особисто, але по праву вважаю своїми першими вчителями на науковому шляху – професору Михайлу Миколайовичу СОЛТИСУ, професору Євгену Прокоповичу КОВАЛЬЧУКУ, доктору хімічних наук Юрію Григоровичу МЕДВЕДЕВСЬКИХ та професору Анатолію Антоновичу ТУРОВСЬКОМУ.*

*Окремо хотів би висловити подяку член-кореспонденту НАН України Василю Івановичу ПОХМУРСЬКОМУ (ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України), доктору технічних наук Сергію Андрійовичу КОРНІЮ (ФМІ ім. Г. В. Карпенка НАН України), професору Оресту Івановичу КУНТОМУ (НУ «Львівська політехніка»), професору Йосипу Олексійовичу ОПЕЙДІ (Відділення ФХГК ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України), професору Олександрові Володимировичу РЕШЕТНЯКУ (ЛНУ ім. Івана Франка) та професору Річарду Г. ФІНКЕ (Colorado State University, USA) за плідну співпрацю та цікаві наукові дискусії, окремі результати яких знайшли відображення в спільних публікаціях.*

*P.S. Всі недоліки дисертаційної роботи та «наукові закриття» є цілковитою заслугою автора :)))*

## АНОТАЦІЯ

*Киця А. Р.* Кінетика формування Ag-, Cu- та Ni-вмісних наночастинок у розчинах. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 102 – «Хімія» (галузь знань 10 – «Природничі науки»), Відділення фізико–хімії горючих копалин Інституту фізико–органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка Національної академії наук України, Львівський національний університет імені Івана Франка. Львів, 2022.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню кінетики та механізмів формування наночастинок металів в розчинах за умов гомогенної та гетерогенної нуклеації з метою розробки наукових основ контрольованого синтезу моно– та біметалевих наноматеріалів.

Перший розділ роботи містить огляд джерел літератури за темою дисертаційної роботи, в якому основна увага приділяється аналізу класичних та сучасних підходів до опису механізмів зародження та росту нової фази в процесі синтезу наночастинок металів за умов їх гомогенної та гетерогенної нуклеації; розглянуто і проаналізовано стан проблеми, а також обґрунтована необхідність і доцільність проведення досліджень.

Критичний аналіз результатів досліджень, виконаних впродовж останніх десятиліть показав, що незважаючи на великий масив літературних даних, які присвячені дослідженню властивостей, використанню і розробці методів отримання металевих наночастинок, вплив кінетичних закономірностей їх формування на характеристики утворюваних систем вивчений недостатньо. Зокрема, навіть для таких широко досліджених модельних систем як золі благородних металів, чітко не параметризовані залежності між кінетичними параметрами процесу і розміром отримуваних частинок. Що ж стосується дослідження кінетики формування наночастинок неблагородних металів, то в літературі зустрічаються лише поодинокі публікації на цю тему. Така

неузгодженість значно ускладнює розробку нових контрольованих способів отримання моно– та біметалевих наноматеріалів.

Додатково розглянуто окремі перспективні напрямки практичного застосування наночастинок металів та композицій на їх основі, серед яких: використання наночастинок срібла для селективного детектування іонів важких металів; можливість застосування наночастинок металів в каталізі (зокрема, використання моно– та біметалевих частинок на основі срібла в процесах окиснення органічних субстратів та наночастинок на основі нікелю в каталітичних процесах за участю водню); можливість використання наночастинок металів як електро– та теплопровідних наповнювачів для полімер-неорганічних композитних матеріалів; створення антимікробних препаратів на основі наночастинок срібла; показано використання наночастинок металів як антифрикційних додатків до мастильних матеріалів.

У другому розділі дисертаційної роботи наведені характеристики використаних у роботі вихідних речовин та описані методики проведення експериментальних досліджень, зокрема, синтезу моно– та біметалевих наночастинок на основі срібла, міді, кобальту і нікелю; методи проведення кінетичних досліджень (пряма потенціометрія, фотоколориметрія, турбідиметрія, волюмометрія); методи дослідження характеристик отриманих наноматеріалів (спектроскопія UV / vis діапазону; метод порошкової дифракції X-променів (XRD); метод малокутового розсіювання X-променів (SAXS); метод сканівної електронної мікроскопії (SEM) та енергодисперсійної X-променевої спектроскопії (EDS); метод трансмісійної електронної мікроскопії високої роздільної здатності (TEM, HRTEM); методи дослідження магнітних властивостей нанопорошків металів та їх питомої площі); методики приготування полімер-неорганічних електропровідних композицій; методики дослідження антимікробної активності золів металів; методики проведення трибологічних досліджень. Обґрунтований вибір методу квантово-хімічних розрахунків (DFT), а також базисного набору для розрахунку термодинамічних параметрів формування нанокластерів срібла.



Третій розділ дисертаційної роботи присвячений дослідженню впливу умов проведення реакції відновлення іонів срібла, міді та нікелю у воді та етиленгліколі на кінетичні параметри формування металевих наночастинок за умов їх гомогенної нуклеації, а також на характеристики отримуваних наночастинок. Зокрема, вивчений вплив вихідних концентрацій реагентів на кінетику відповідних реакцій і показано, що кінетичні криві формування наночастинок металів задовільно описуються з використанням різних варіантів автокаталітичної схеми *Фінке–Ватзкі* (FW); розраховані спостережувані константи швидкостей зародження, росту і коагуляції наночастинок; встановлені активаційні параметри процесів нуклеації і росту наночастинок срібла, міді та нікелю; підтверджено склад та структуру отриманих наночастинок металів. Показані кореляції між спостережуваними константами швидкостей зародження, росту і коагуляції та характеристиками отримуваних наночастинок металів.

У четвертому розділі проведений теоретичний аналіз термодинаміки та кінетики зародження і росту наночастинок металів в розчинах. З використанням постулатів класичної теорії нуклеації розраховані розміри критичних зародків срібла, міді та нікелю. На прикладі модельної реакції відновлення іонів срібла гідразином з використанням методів квантової хімії показано, що: *i*) найбільш ймовірним шляхом формування критичного зародку є послідовний ріст заряджених поліатомних кластерів; *ii*) на основі схеми FW і квазістаціонарного наближення запропоновані рівняння для розрахунку концентрації утворюваних наночастинок металу, їх розміру, а також розрахована кількість атомів металу в критичному зародкові срібла; *iii*) запропонований механізм відновлення іонів срібла гідразином на поверхні наночастинок срібла, а також з використанням методу графів виведене кінетичне рівняння процесу росту наночастинок срібла у водних розчинах та розраховані константи швидкостей відповідних елементарних реакцій.

П'ятий розділ присвячений дослідженню кінетичних особливостей формування наночастинок срібла і нікелю за умов їх гетерогенної нуклеації. Досліджені кінетичні закономірності формування наночастинок срібла за

присутності додатково внесених в реакційну суміш срібних центрів кристалізації і показана можливість контролювання розміру отримуваних наночастинок срібла підбором вихідних концентрацій реагентів. Досліджена кінетика «зеленого» синтезу наночастинок срібла відновленням іонів срібла сурфактантом природного походження і розраховані ефективна константа швидкості росту наночастинок та кількість атомів срібла в гетерогенному центрі нуклеації. Досліджено вплив умов синтезу на характеристики наночастинок нікелю, отримуваних за умов гетерогенної нуклеації в розчинах «вода / етиленгліколь». Зокрема, досліджено вплив концентрації прекурсорів і складу розчинника на кінетику реакції відновлення гідроксиду нікелю гідразином. Встановлені активаційні параметри нуклеації і росту наночастинок нікелю. На основі порівняння результатів кінетичних і спектрофотометричних досліджень з результатами електронно-мікроскопічних і структурних досліджень отриманих продуктів запропонована схема формування наночастинок нікелю в гетерогенних системах.

В шостому розділі наведені методи синтезу біметалевих наноструктур Ni–Co, Ni–Cu і Ni–Ag за методами співосадження та гальванічного заміщення. Досліджений вплив умов синтезу на властивості отримуваних біметалевих наносистем, а також запропонована псевдо-гомогенна кінетична модель цементації срібла наночастинами нікелю.

Сьомий розділ дисертаційної роботи присвячений дослідженню галузей практичного застосування синтезованих металевих наночастинок. Зокрема, досліджена можливість використання моно- та біметалевих наночастинок на основі Ni, Co і Cu як активних електропровідних додатків для приготування негативних електродів Ni-MH батарей. Встановлено, що такі нанопорошки володіють суттєвою власною розрядною ємністю (до 140 мАгод/г), яка залежить не лише від складу чи розмірів, а, головню, від розміру кристалітів частинок порошку. Досліджена каталітична активність біметалевих наночастинок Ni–Co в процесах генерування водню гідролізом лужних розчинів  $\text{NaBH}_4$  і встановлено, що найбільш ефективним каталізатором, який забезпечує

високу швидкість виділення  $H_2$ , а також дифузійну природу процесу є нанопорошок складу  $Ni_{50}Co_{50}$ . Показана перспективність використання наночастинок нікелю як наповнювачів з низьким порогом перколяції для приготування електропровідних полімерних композицій. Досліджена каталітична активність наночастинок срібла та біметалевих наноструктур Ni–Ag в процесах рідиннофазового ініційованого окиснення кумену молекулярним киснем. Показана висока антимікробна активність наночастинок срібла, стабілізованих біоПАР відносно окремих фітопатогенів та виявлений синергізм бактерицидної дії органічної і неорганічної складових отриманих препаратів. Досліджений вплив додатків наночастинок срібла, біметалевих наночастинок Cu–Ag і наночастинок фосфатів цинку та магнію на трибологічну і трибокорозійну поведінку пар тертя в різних середовищах. Виявлений синергічний ефект одночасного використання подвійного фосфату магнію і цинку та біметалевих наночастинок Cu–Ag як додатків до мастильних матеріалів.

Ключові слова: кінетика, формування дисперсних систем, гомогенна нуклеація, гетерогенна нуклеація, наночастинки металів, біметалеві наночастинки

#### СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА.

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації і які входять до наукометричної бази SCOPUS:

1. **Kytsya, A.**, Berezovets, V., Verbovytskyu, Y., Bazylyak, L., Kordan, V., Zavaliy, I., Yartys, V. (2022). Bimetallic Ni-Co nanoparticles as an efficient catalyst of hydrogen generation via hydrolysis of  $NaBH_4$ . *J. Alloys Compd.*, 908, 164484. (Здобувачем синтезовані нанопорошки Ni-Co та проаналізовано кінетику гідролізу  $NaBH_4$ ) (SCOPUS Q1)

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164484>

2. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Zavaliy, I. Y., Verbovytskyu, Y. V., Zavaliy, P. (2022). Synthesis, structure and hydrogenation properties of Ni-Cu bimetallic nanoparticles. *Appl. Nanosci.*, 12(4), 1183-1190. (Здобувачем оптимізовані умови одностадійного синтезу біметалевих нанопорошків Ni-Cu) (SCOPUS Q2).

<https://doi.org/10.1007/s13204-021-01742-6>

3. Zozulya, G., Kuntiyi, O., Mnykh, R., **Kytsya, A.**, Bazylyak, L. (2022). Synthesis of silver nanoparticles by sonogalvanic replacement on aluminium powder in sodium polyacrylate solutions. *Ultrason. Sonochem.*, 84, 105951. (Здобувачем проведений аналіз кінетики процесу) (SCOPUS Q1)

<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.105951>

4. Kuntiyi, O., Shepida, M., Sozanskyi, M., Sukhatskiy, Y., Mazur, A., **Kytsya, A.**, Bazylyak, L. (2021). Sonoelectrochemical synthesis of silver nanoparticles in sodium polyacrylate solution. *Biointerface Res. Appl. Chem.*, 11(4), 12202-12214. (Здобувачем проведений аналіз впливу умов синтезу на властивості отримуваних AgNPs в розчині натрій поліакрилату) (SCOPUS Q4).

<https://doi.org/10.33263/BRIAC114.1220212214>

5. Kuntiyi, O.I., **Kytsya, A.R.**, Bondarenko, A.B., Mazur, A.S., Mertsalo, I.P., Bazylyak, L.I. (2021). Microplasma synthesis of silver nanoparticles in PVP solutions using sacrificial silver anodes *Colloid Polymer Sci.*, 299(5), 855-863. (Здобувачем проведений аналіз кінетичних закономірностей мікроплазмового синтезу AgNPs в розчинах полівінілпірролідону) (SCOPUS Q2).

<https://doi.org/10.1007/s00396-021-04811-y>

6. **Kytsya, A.**, Berezovets, V., Verbovytskyu, Y., Bazylyak, L., Zavaliy, I., Yartys, V. (2021). Zeolite Supported Ni and Co Catalysts for Hydrogen Generation via Hydrolysis of  $\text{NaBH}_4$ . In 2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP). IEEE, NEE07-1–NEE07-4. (Здобувачем синтезовані наноструктуровані каталізатори та досліджена кінетика гідролізу) (SCOPUS)

<https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568617>

7. Kuntiyi, O., Zozulya, G., **Kytsya, A.** (2021). “Green” Synthesis of Metallic Nanoparticles by Sonoelectrochemical and Sonogalvanic Replacement Methods. *Bioinorg. Chem. Appl.* 2021, 9830644 (Здобувачем проведений аналіз літератури з синтезу AgNPs) (SCOPUS Q1)

<https://doi.org/10.1155/2021/9830644>

8. **Kytsya, A.**, Bazylyak, L., Pasternak, O., Turovskii, M. (2021). Molecular modeling of Ag<sub>4</sub> cluster formation. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 720(1), 17-25. (Здобувачем проведено аналіз термодинаміки формування кластерів срібла) (SCOPUS Q3).

<https://doi.org/10.1080/15421406.2021.1905269>

9. Kuntiyi, O.I., Mazur, A.S., **Kytsya, A.R.**, Karpenko, O.V., Bazylyak, L.I., Mertsalo, I.P., Pokynbroda, Y.Ya., Prokopalo, A.M. (2020). Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in solutions of rhamnolipid. *Micro Nano Lett.*, 15(12), 802-807. (Здобувачем проведено аналіз кінетики електрохімічного синтезу AgNPs в розчинах рамноліпиду) (SCOPUS Q3).

<https://doi.org/10.1049/mnl.2020.0195>

10. **Kytsya, A.**, Bazylyak, L., Simon, P., Zelenina, I., Antonyshyn, I. (2019). Kinetics of Ag<sub>300</sub> nanoclusters formation: The catalytically effective nucleus via a steady-state approach. *Int. J. Chem. Kinet.*, 51(4), 266–273. (Здобувачем встановлені кінетичні закономірності формування AgNPs та розроблена кінетична модель формування AgNPs за умов їх гомогенної нуклеації) (SCOPUS Q3).

<https://doi.org/10.1002/kin.21249>

11. Kuntiyi, O.I., **Kytsya, A.R.**, Mertsalo, I.P., Mazur, A.S., Zozula, G.I., Bazylyak, L.I., Topchak, R.V. (2019). Electrochemical synthesis of silver nanoparticles by reversible current in solutions of sodium polyacrylate. *Colloid Polym. Sci.*, 297(5), 689-695. (Здобувачем проведений аналіз кінетичних закономірностей формування AgNPs електрохімічним методом) (SCOPUS Q2).

<https://doi.org/10.1007/s00396-019-04488-4>

12. Opeida, I.A., **Kytsya, A.R.**, Bazylyak, L.I., Pobigun-Halajska, O.I. (2018). Magnetically Separable Nanocatalyst Ag@Ni for the Liquid-Phase Oxidation of Cumene. *Theor. Exp. Chem.*, 54, 242-246. (Здобувачем синтезовані нанопорошки Ag@Ni та проаналізована кінетико окиснення кумену) (SCOPUS Q3).

<https://doi.org/10.1007/s11237-018-9569-3>

13. **Kytsya, A.**, Bazylyak, L., Pobigun-Halaiska, O., Opeida, I., Simon, P., Zelenina, I. (2018). Synthesis and Catalytic Properties of Ni@Ag Bimetallic Nanostructures. In 2018 IEEE 8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP). IEEE, 1:01SPN20-1-01SPN20-4. (Здобувачем проведений аналіз кінетики формування біметалевих наносистем Ni@Ag) (SCOPUS).

<https://doi.org/10.1109/NAP.2018.8915129>

14. Zavaliy, I.Y., **Kytsya, A.R.**, Verbovytskyu, Y.V., Kulyk, Y.O., Zavaliy, P.Y. (2018). Synthesis and Structure of Ni-Based Nanopowders. In: 2018 IEEE 8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP). IEEE, 1:01SPN32-1-01SPN32-4. (Здобувачем оптимізовані способи синтезу нанопорошків на основі нікелю) (SCOPUS).

<https://doi.org/10.1109/NAP.2018.8914926>

15. Opeida, I.A., **Kytsya, A.R.**, Bazylyak, L.I., Pobigun, O.I. (2017). Silver Nanoparticle Catalysis of the Liquid-Phase Radical Chain Oxidation of Cumene by Molecular Oxygen. *Theor. Exp. Chem.*, 52(6), 369-374. (Здобувачем синтезовано AgNPs та проведений аналіз кінетики окиснення кумену молекулярним киснем за їх присутності) (SCOPUS Q3).

<https://doi.org/10.1007/s11237-017-9492-z>

16. **Kytsya, A.**, Bazylyak, L., Hrynda, Y., Horechyy, A., Medvedevskikh, Y.. (2015) The kinetic rate law for the autocatalytic growth of citrate-stabilized silver nanoparticles. *Int. J. Chem. Kinet.*, 47(6), 351-360. (Здобувач проаналізував закономірності відновлення  $Ag^+$  та приймав участь в розробці кінетичної моделі росту AgNPs) (SCOPUS Q1).

<https://doi.org/10.1002/kin.20913>

Наукові праці, в яких опубліковані основні наукові результати дисертації, і які включені до переліку наукових фахових видань України:

17. Базиляк, Л., **Киця, А.**, Кунтий, О., Корецька, Н., Покинсьброда, Т., Прокопало, А., Карпенко, О. (2022). *Вісн. Львів. у-ту. Сер. хім.*, 63, 363–372. (Здобувачем проведений аналіз кінетики формування AgNPs в присутності RL).

<https://doi.org/10.30970/vch.6301.363>

18. Bazylyak, L.I., **Kytsya, A.R.**, Karpenko, O.V., Prokopalo, A.M., Pokynbroda, T., Mazur, A.S., Kuntiyi, O.I. (2020). Synthesis of silver nanoparticles using the rhamnolipid biocomplex of microbial origin. *Вісн. Львів. у-ту Сер. хім.*, 61(2), 404–413. (Здобувачем проведений аналіз кінетичних закономірностей синтезу AgNPs в присутності РБК).

<https://doi.org/10.30970/vch.6102.404>

19. Базиляк, Л.І., **Киця, А.Р.**, Карпенко, І.В., Карпенко, О.В. (2020). Синтез та антимікробна активність наночастинок срібла стабілізованих цитрат-аніонами. *Праці НТШ. Хімія і біохімія*, LX, 127-135. (Здобувачем синтезовані колоїдні розчини AgNPs та досліджені їхні оптичні характеристики).

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2020.60.127>

20. **Киця, А.**, Побігун-Галайська, О., Базиляк, Л., Засадний, Т., Вербовицький, Ю., Лютий, П. (2019). Синтез нанопорошків нікелю в розчинах вода / етиленгліколь. Вплив концентрації прекурсорів і температури на розмір частинок. *Вісн. Львів. у-ту Сер. хім.*, 60(2), 421-427. (Здобувачем встановлений вплив умов синтезу на властивості отримуваних наночастинок нікелю).

<https://doi.org/10.30970/vch.6002.421>

21. **Киця, А.**, Побігун-Галайська, О., Базиляк, Л., Березовець, В., Вербовицький, Ю. (2018). Синтез нанопорошків нікелю в розчинах вода / етиленгліколь. Вплив складу розчинника на розмір частинок. *Вісн. Львів. у-ту Сер. хім.*, 59(2), 460-466. (Здобувачем встановлений вплив природи розчинника на властивості отримуваних наночастинок нікелю).

<https://doi.org/10.30970/vch.5902.460>

22. **Киця, А.**, Базиляк, Л., Побігун, О. (2017). Субмікронні частинки нікелю як наповнювачі для електропровідних полімерних композитів. *Вісн. Львів. у-ту Сер. хім.*, 58(2), 442-449. (Здобувачем синтезовані наночастинки нікелю і розраховане значення фактора упаковки наповнювача в полімерній матриці електропровідного композиту).

23. **Киця, А.Р.**, Базиляк, Л.І. (2017). Кінетичні закономірності формування наночастинок срібла в присутності центрів кристалізації. *Праці НТШ. Хім.*

науки, XLVIII, 56–63. (Здобувачем проаналізовано кінетику формування AgNPs за умов їх гетерогенної нуклеації).

24. Побігун, О., Базиляк, Л., **Киця, А.** (2016). Кінетика формування субмікронних частинок нікелю в середовищі етиленгліколю. *Вісн. Львів. у-ту Сер. хім.*, 57(2), 527-533. (Здобувачем проведений аналіз кінетики формування NiNPs за умов їх гомогенної нуклеації).

25. **Киця, А.** (2016). Гомогенна нуклеація наночастинок срібла в трактуванні концепції кінетично ефективного ядра та класичної теорії зародження нової фази. *Вісн. Львів. у-ту Сер. хім.*, 57(2), 513-519.

26. **Киця, А.**, Базиляк, Л., Гринда, Ю., Медведєвських, Ю. (2015). Кінетична модель росту наночастинок срібла. *Вісн. Львів. у-ту Сер. хім.*, 56(2), 319-327. (Здобувачем проведено аналіз кінетичних закономірностей росту AgNPs).

27. **Киця, А.**, Гринда, Ю., Базиляк, Л., Медведєвських, Ю. (2013). Кінетика зародження нової фази в реакції відновлення іонів срібла гідразинном. *Вісн. Львів у-ту Сер. хім.*, 54, 372–376. (Здобувачем встановлені порядки реакції зародження AgNPs за всіма реагентами та розраховано ефективну константу швидкості процесу).

Розділи монографій, в яких опубліковані результати досліджень за темою дисертаційної роботи:

28. **Kytsya, A.**, Bazylyak, L., Kuntiyi, O. (2021). Kinetic modeling of metal nanoparticles formation in solutions: A mini review. In Z. Bartul, J. Trenor (Eds.) *Advances in nanotechnology. Volume 25* (pp.179-204). Nova Science Publishers, Inc, New York. (Здобувачем проведений критичний аналіз кінетичних моделей формування MNPs).

29. Yartys, V., Zavaliy, I., Pirskyu, Yu., Solonin, Yu., Berezovets, V., Manilevich, F., Verbovytskyu, Yu., **Kytsya, A.**, Kutsyi, A. (2021). Hydrogen generation by hydrolysis of metals and hydrides for portable energy supply. In: V. Yartys, Yu. Solonin, I. Zavaliy (Eds.) *Hydrogen based energy storage: status and recent*



developments (pp. 15-37). Prostir-M, Lviv. (*Здобувачем досліджена кінетика гідролізу  $\text{NaBH}_4$  за присутності аморфних  $\text{NiB}$  і  $\text{CoB}$  каталізаторів*)

<http://dx.doi.org/10.15407/materials2021.015>

30. Yartys, V., Zavaliy, I., **Kytsya, A.**, Berezovets, V., Pirskyy, Y., Manilevich, F., Verbovytsky, Yu., Lyuty, P. (2021). Ni-, Co- and Pt-based nanocatalysts for hydrogen generation via hydrolysis of  $\text{NaBH}_4$ . In: V. Yartys, Yu. Solonin, I. Zavaliy (Eds.) Hydrogen based energy storage: status and recent developments (pp. 94-104). Prostir-M, Lviv. (*Здобувачем досліджена кінетика гідролізу  $\text{NaBH}_4$  за присутності кристалічних  $\text{Ni-Co}$  каталізаторів*)

*http://dx.doi.org/10.15407/materials2021.094*

<http://dx.doi.org/10.15407/materials2021.094>

31. Kuntiy, O., Zozula, G., **Kytsya, A.**, Bazylyak, L., Shepida, M. (2022). Modification of a Semiconductors Surface by Metal Nanostructures by Galvanic Replacement Method: A Review. In: Z. Bartul, J. Trenor (Eds.) Advances in nanotechnology. Volume 26 (pp.179-204). Nova Science Publishers, Inc, New York. (*Здобувачем проведений аналіз літератури з осадження  $\text{AgNPs}$  на поверхні напівпровідників*).

32. **Kytsya, A.R.**, Reshetnyak, O.V., Bazylyak, L.I., Hrynda, Yu.M. (2014). UV/VIS-spectra of silver nanoparticles as characteristics of their sizes and sizes distribution. In: G.E. Zaikov, L.I. Bazylyak, A.K. Haghi (Eds.) Functional polymer blends and nanocomposites: A practical engineering approach (pp. 232–241). CRC Press, Boca Raton. (*Здобувачем встановлені кореляції між оптичними характеристиками колоїдних розчинів срібла і розмірами наночастинок*) (SCOPUS).

33. Bazylyak, L.I., **Kytsya, A.R.**, Zin, I.M., Korniy, S.A. (2014). Synthesis and studies of the anticorrosion activity of the zinc phosphate nanoparticles. In: G.E. Zaikov, L.I. Bazylyak, A.K. Haghi (Eds.) Functional polymer blends and nanocomposites: A practical engineering approach (pp. 242-255). CRC Press, Boca Raton. (*Здобувачем розроблено метод синтезу наночастинок фосфату цинку*) (SCOPUS).

34. **Kytsya, A.R.**, Bazylyak, L.I., Hrynda Yu.M., Medvedevskikh, Yu.G. (2014). An influence of kinetic parameters of reaction on the size of obtained nanoparticles under reduction of silver ions by hydrazine. In: G.E., Zaikov, L.I., Bazylyak, A.K., Naghi (Eds.) Functional polymer blends and nanocomposites: A practical engineering approach (pp. 255–262). CRC Press, Boca Raton. *(Здобувачем проведено аналіз кінетичних закономірностей формування наночастинок срібла у водних розчинах) (SCOPUS)*.

35. Medvedevskikh, Yu.G., **Kytsya, A.R.**, Bazylyak, L.I., Turovsky, A.A., Zaikov, G.E. (2006). Methodological principles of chemical kinetics. In: J. Summers, G. Zaikov (Eds.) Basic Researches in Polymer and Monomer Chemistry (pp.109-133). Nova Science Publisher, New York. *(Здобувачем проведено аналіз підходів до опису кінетики хімічних реакцій)*

36. Medvedevskikh, Yu.G., **Kytsya, A.R.**, Bazylyak, L.I., Turovsky, A.A., Zaikov, G.E. (2006). The method of routes and kinetic models. In: J. Summers, G. Zaikov (Eds.) Basic Researches in Polymer and Monomer Chemistry (pp.71-107). Nova Science Publisher, New York. *(Здобувачем проведено аналіз підходів до моделювання кінетики хімічних реакцій)*

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:

37. **Киця, А. Р.**, Базиляк, Л. І., Гринда, Ю. М., Корній, С. А. (2011) Синтез наночастинок срібла за модифікованим методом Туркевича. *Зб. тез доповідей XIII наукової конференції “Львівські хімічні читання”*, Львів, Україна, 29 травня – 01 червня, 2011, с. НС2.

38. **Киця, А. Р.**, Довгунік, В. М., Винар, В. А., Корній, С. А. (2011) Наночастинки срібла як модифікатори тертя при захисті металів від трибокорозії *Зб. тез доповідей XIII наукової конференції “Львівські хімічні читання”*, Львів, Україна, 29 травня – 01 червня, 2011, с. НС13.

39. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Korniy, S. A. (2012) Synthesis of polymer-coated zinc phosphate nanoparticles as anticorrosion pigments *Abstracts of the VII*

*Polish–Ukrainian conference “Polymers of special applications”*, Święta Katarzyna, Poland, 25 – 27 September, 2012, p. 43.

40. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Zin', I. M., Korniy, S. A. (2013) Synthesis and anticorrosion activity of the zinc phosphate nanoparticles. *Abstracts of the XIV International conference on physics and technology of thin films*, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 20–25 May, 2013, p. 223.

41. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Hrynda, Yu. M., Medvedevskikh, Yu. G. (2013) Controlled synthesis of silver nanoparticles in aqueous solution. *Abstracts of the XIV International conference on physics and technology of thin films*, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 20–25 May, 2013, p. 176.

42. **Киця, А. Р.**, Базиляк, Л. І., Корній, С. А., Хлопик, О. Я., Зінь, І. М. (2013) Синтез та модифікація наноструктурованих інгібувальних пігментів на основі фосфатів цинку для ґрунтувальних покриттів. *Зб. тез доповідей XIV наукової конференції “Львівські хімічні читання”*, Львів, Україна, 26 – 29 травня, 2013, с. НС10.

43. **Киця, А. Р.**, Гринда, Ю. М., Базиляк, Л. І., Медведєвських, Ю. Г. (2013) Кінетика і термодинаміка гомогенної нуклеації наночастинок срібла у водному середовищі. *Зб. тез доповідей XIV наукової конференції “Львівські хімічні читання”*, Львів, Україна, 26 – 29 травня, 2013, с. У67.

44. Гринда, Ю. М., **Киця, А. Р.**, Базиляк, Л. І., Медведєвських, Ю. Г. (2013) Вплив кінетичних параметрів реакції відновлення іонів срібла гідрaziном на розмір отримуваних наносфер. *Зб. тез доповідей V Всеукраїнської наукової конференції “Хімічні Каразінські читання”*, Харків, Україна, 22–25 квітня, 2013, с. 34.

45. **Kytsya, A. R.**, Hrynda, Yu. M., Bazylyak, L. I., Medvedevskikh, Yu. G. (2013) Kinetics and thermodynamics of the silver nanoparticles homogeneous nucleation in aqueous solution. *Abstracts of the International conference “Nanotechnologies & Nanomaterials NANO–2013”*, 29 August – 01 September, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2013, p. 99.

46. **Киця, А. Р.**, Решетняк, О. В., Базиляк, Л. І., Гринда, Ю. М. (2013) Визначення розміру наночастинок срібла за спектрами поверхневого

плазмонного резонансу їх водних золів. *Зб. тез доповідей VI Міжнародної наукової конференції “Сучасні проблеми фізичної хімії”*, Донецьк, Україна, 09–12 вересня, 2013, с. 223.

47. Bazylyak, L. I., **Kytsya, A. R.**, Koval’chuk, I. V., Vynar, V. A., Tkachuk O. B. (2015) Oxidative stability of nano Ag@Co alloys. *Abstracts of the XX International Conference on Physics and Chemistry of Solid*, Lviv, Ukraine, 12–15 September, 2015, p. 55.

48. **Kytsya, A.**, Bazylyak, L., Hrynda, Yu., Horechyy, A., Antonyshyn, I., Medvedevskikh, Yu. (2014) Kinetic scheme of silver nanoparticles growth in aqueous solution. *Abstracts of the International Conference “Nanotechnology & Nanomaterials NANO–2014”*, Lviv, Ukraine. 27–30 August, 2014, p. 214.

49. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Pobigun, O. I (2014) AgCu nanoalloys as the fillers for poly(meth)acrylic electroconductive composites. *Abstracts of the VIII Polish–Ukrainian Conference “Polymers of Special Applications”*, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 01–04 October, 2014, p. p. 12–13.

50. Гринда, Ю. М., Базиляк, Л. І., **Киця, А. Р.**, Медведєвських, Ю. Г. (2015) Кінетика і термодинаміка синтезу наночастинок срібла та міді у водних розчинах. *Зб. тез доповідей XV наукової конференції “Львівські хімічні читання”*, Львів, Україна, 24 – 27 травня, 2015, с. У21.

51. **Киця, А. Р.**, Базиляк, Л. І., Побігун, О. І. (2015) Кінетичні закономірності синтезу наночастинок нікелю. *Зб. тез доповідей XV наукової конференції “Львівські хімічні читання”*, Львів, Україна, 24–27 травня, 2015, с. Ф22.

52. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Pobigun, O. I. (2016) Synthesis of surface–free monodisperse copper nanoplates. *Abstracts of the International Conference “Nanotechnology & Nanomaterials NANO–2016”*, Lviv, Ukraine, 24–27 August, 2016, p. 142.

53. Bazylyak, L. I., **Kytsya, A. R.**, Pobigun, O. I., Opeida, Y. O. Bazylyak (2016) Ag<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub> bimetallic nanoparticles as the catalysts of initiated oxidation of cumene. *Зб. тез доповідей XV Українсько–Польського симпозиуму “Теоретичні та експериментальні дослідження міжфазних явищ та їх технологічні застосування”*, Львів, Україна, 12–15 вересня, 2016, p. 5.

54. **Киця, А. Р.**, Базиляк, Л. І., Побігун, О. І., Опейда, Й. О. (2016) Магнітосепарабельний каталізатор рідкофазного окиснення кумолу. *Зб. тез доповідей Дев'ятої Української наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю "Хімічні проблеми сьогодення"*, Вінниця, Україна, 29–30 березня, 2016, с. 143.

55. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Pobigun, O. I. (2017) Self-assembling metallic filler for electroconductive polymer films. *Abstracts of the XVI International Conference "Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems"*, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 15 – 20 May, 2017, p. 231.

56. **Киця, А. Р.**, Базиляк, Л. І. (2017) Автокаталітична модель формування наночастинок металів за умов їх гомогенної нуклеації. *Зб. тез доповідей XVI наукової конференції "Львівські хімічні читання"*, Львів, Україна, 28–31 травня, 2017, с. У40.

57. Базиляк, Л., Побігун-Галайська, О., **Киця, А.** (2017) Синтез наночастинок нікелю як наповнювача для електропровідних композицій. *Зб. тез доповідей XVI наукової конференції "Львівські хімічні читання"*, Львів, Україна, 28 – 31 травня, 2017, с. У5.

58. Zavaliy, I. Yu., Verbovytskyu, Yu. V., **Kytsya, A. R.**, Zavaliy, P. Yu., Lyutyu, P. Ya. (2017) Influence of nanoadditives on hydrogenation properties of R–Mg–Ni–based composites. *Abstracts of the Ukrainian Conference with International Participation "Chemistry, physics and technology of surface"*, Kyiv, Ukraine, 18 – 21 May, 2017, p. 175.

59. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Pobigun-Halayska, O. I. (2017) Synthesis and catalytic properties of Ni<sub>x</sub>Cu bimetallic nanoparticles. *Abstracts of the International Conference "Nanotechnology and Nanomaterials NANO–2017"*, Chernivtsi, Ukraine, 23 – 26 August, p. 117.

60. Zavaliy, I. Yu., Verbovytskyu, Yu. V., **Kytsya, A. R.**, Berezovets, V. V., Zavaliy, P. Yu., Lyutyu, P. Ya. (2017) Hydrogenation properties of nanopowders of transition metals and alloys. *Abstracts of the International Conference*

“*Nanotechnology and Nanomaterials NANO – 2017*”, Chernivtsi, Ukraine, 23–26 August, 2017, p. 367.

61. Opeida, I. A., **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Pobigun–Halaiska O. I. (2017) Catalysis of the liquid phase aerobic radical chain oxidation of cumene by silver nanoparticles. *Abstracts of the II Symposium “Modern Problems of Nanocatalysis NANOCAT–2017”*, Kyiv, Ukraine, 24 – 29 September, 2017, p. 4.

62. Мазур, А., Зозуля, Г., **Киця, А.**, Мандич, М., Леськів, Ю., Бондаренко, О. (2018) Електрохімічне одержання колоїдних розчинів наночастинок срібла стабілізованих поліакрилатом. *Зб. праць VIII Українського з’їзду з електрохімії*, Львів, Україна, 04–07 червня, 2018, с. с. 106 – 108.

63. Кунтий, О., **Киця, А.**, Карпенко, О., Мазур, А. (2018) Електрохімічний синтез “розчинів” наночастинок срібла, стабілізованих синтетичними та природними ПАР. *Зб. праць VIII Українського з’їзду з електрохімії*, Львів, Україна, 04–07 червня, 2018, с. с. 402 – 404.

64. Bazylyak, L. I., **Kytsya, A. R.**, Pokynbroda, T. Ya., Karpenko, O. V. (2018) Green synthesis and antimicrobial activity of silver nanoparticles. *Abstracts of the International Conference: “Nanotechnology and Nanomaterials NANO–2018”*, 2018, Kyiv, Ukraine, 27–30 August, p. 83.

65. Kuntiyi, O. I., **Kytsya, A. R.**, Karpenko, O. V., Zozula, G. I., Mazur, A. S. (2018) Electrochemical synthesis of silver nanoparticles using surfactants of glycolipid nature. *Abstracts of the International Conference: “Nanotechnology and Nanomaterials NANO–2018”*, 2018, Kyiv, Ukraine, 27–30 August, p. 89.

66. **Киця, А. Р.**, Побігун-Галайська, О. І., Базиляк, Л. І. (2019) Спектрофотометричне дослідження комплексів “нікель–гідразин” в розчинах етиленгліколю. *Зб. тез доповідей II Міжнародної (XII Української) наукової конференції студентів, аспірантів і молодих вчених “Хімічні проблеми сьогодення. ХПС–2019”*, Вінниця, Україна, 19–21 березня, 2019, с. 136.

67. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Pobigun–Halaiska, O. I. (2019) Synthesis of Ni@Ag bimetallic nanostructures as the fillers for electroconductive composites. *Abstracts of the XVII International Freik Conference on Physics and Technology of*

*Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN–XVII)*, Ivano–Frankivsk, Ukraine, 20–25 May, 2019, p. 205.

68. Базиляк, Л. І., **Киця, А. Р.**, Побігун–Галайська, О. І. (2019) Особливості контактного осадження срібла наночастинками нікелю. *Зб. тез доповідей XVII наукової конференції “Львівські хімічні читання”*, Львів, Україна, 02–05 червня, 2019, с. М4.

69. Бондаренко, О., Мазур, А., Леськів, Ю., **Киця, А.**, Кунтий, О. (2019) Синтез наночастинок срібла методом катодного контактного тліючого розряду в розчинах полівінілпіролідону. *Зб. тез доповідей XVII наукової конференції “Львівські хімічні читання”*, Львів, Україна, 02–05 червня, 2019, с. У19.

70. Kuntiyi, O. I., **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Bondarenko, A., Mazur, A. S., Koretska, N. I., Zayarnyuk, A. M. (2019) Synthesis of silver nanoparticles by contact glow discharge electrolysis in sodium polyacrylate (NAPA) solutions. *Abstracts of the International Conference: “Nanotechnology and Nanomaterials NANO–2019”*, Lviv, Ukraine, 27–30 August, 2019, p. 51.

71. Zavaliy, I. Yu., **Kytsya, A. R.**, Verbovytskyu, Yu. V., Luytyu, P. Ya. (2019) Electrochemical hydrogenation of Ni nanopowders. *Abstracts of the International Conference: “Nanotechnology and Nanomaterials NANO–2019”*, Lviv, Ukraine, 27–30 August, 2019, p. 89.

72. Zavaliy, I. Yu., **Kytsya, A. R.**, Verbovytskyu, Yu. V., Zavaliy, P. Yu., Kulyk, Yu. O., Berezovets, V. V., Luytyu, P. Ya. (2019) Hydrogenation properties of Ni–based nanopowders and MH–nano–Ni composite materials. *Abstracts of the XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (XIV IMC)*, Lviv, Ukraine, 22–26 September, 2019, p. O15.

73. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Verbovytskyu, Yu. V., Zavaliy, I. Yu. (2019) Gram-scale synthesis of Ni–based mono– and bimetallic nanopowders. *Abstracts of the 6th International conference “HighMathTech–2019”*, Kyiv, Ukraine, 28–30 October, 2019, p. 110.

74. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Pasternak, O. M. (2020) Quantum-chemical simulation of the Ag<sub>4</sub> cluster formation. *Abstracts of the International Conference:*

“*Nanotechnology and Nanomaterials NANO–2020*”, Lviv, Ukraine, 26–29 August, 2020, p. 98.

75. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Zavalij, I. Yu., Verbovytskyy, Yu. V., Zavalij, P. Yu. (2020) Synthesis, structure and hydrogenation properties of Ni-Cu bi-metallic nanoparticles. *Abstracts of the International Conference: “Nanotechnology and Nanomaterials NANO–2020”*, Lviv, Ukraine, 26–29 August, 2020, p. 119.

76. Bazylyak, L. I., **Kytsya, A. R.**, Karpenko, O. V., Prokopalo, A. M., Pokynbroda, T. Ya., Mazur, A. S., Kuntiyi, O. I. (2020) The rhamnolipid biocomplex as green reductant for synthesis of silver nanoparticles. *Abstracts of the 1<sup>st</sup> International Research and Practice Conference “Nanoobjects & Nanostructuring (N&N–2020)”*, Lviv, Ukraine, 20–23 September, 2020, p. 32.

77. **Kytsya, A. R.**, Berezovets, V. V., Bazylyak, L. I., Verbovytskyy, Yu. V., Kos, O. V. (2020) Ni-based nanopowders as catalysts of NaBH<sub>4</sub> hydrolysis. *Abstracts of the 1<sup>st</sup> International Research and Practice Conference “Nanoobjects & Nanostructuring (N&N–2020)”*, Lviv, Ukraine, 20–23 September, 2020, p. 33.

78. Bazylyak, L. I., **Kytsya, A. R.**, Dozhdzhanyk, V. V., Marchuk, I. Ye., Zasadnyy, T. M., Fedorchuk, A. O. (2020) Kinetic and spectroscopic studies of nickel nanoparticles formation. *Abstracts of the 1<sup>st</sup> International Research and Practice Conference “Nanoobjects & Nanostructuring (N&N–2020)”*, Lviv, Ukraine, 20–23 September, 2020, p. 53.

79. Базиляк, Л. І., **Киця, А. Р.**, Балашова, І. Є., Покинсьброда, Т. Я., Лисяк, В. М., Карпенко, О. В. (2021) Синтез колоїдних розчинів наночастинок срібла і міді та дослідження їхньої антимікробної активності. *Зб. тез доповідей XVIII наукової конференції “Львівські хімічні читання”*, Львів, Україна, 31 травня – 02 червня, 2021, с. М2.

80. Opeida, Y.O., Bazylyak, L. I., **Kytsya, A.R.**, Pokyn’broda, T., Karpenko, O. V. (2021) Kinetics and mechanism of green synthesis of silver nanoparticles using the rhamnolipid of natural origin. *Abstracts of the International Conference: “Nanotechnology and Nanomaterials NANO–2021”*, Lviv, Ukraine, 25–28 August, 2021, p. 118.



81. **Kytsya, A. R.**, Zavaliy, I. Yu., Bazylyak, L. I., Lytyu, P. Ya. (2021) Kinetics of formation of Ni-Co bimetallic nanoparticles. *Abstracts of the International Conference: "Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2021"*, Lviv, Ukraine, 25–28 August, 2021, p. 189.

*Наукові публікації, які додатково відображають результати дисертації:*

82. Похмурський, В. І., **Киця, А. Р.**, Базиляк, Л. І., Зінь, І. М., Корній, С. А., Гринда, Ю. М (2013) Спосіб отримання нанорозмірного фосфату цинку (Патент України на корисну модель № 78529). ДП «Український інститут інтелектуальної власності». (Здобувачем проаналізований вплив ПАР на властивості наночастинок фосфату цинку).

83. **Киця, А. Р.**, Базиляк, Л. І., Решетняк, О. В., Гринда, Ю. М., Чайківський, Т.В. (2013) Патент України на корисну модель № 85539). ДП «Український інститут інтелектуальної власності». (Здобувачем встановлені кореляції між розміром AgNPs та характеристиками спектрів поглинання їх розчинів).

84. Кунтий, О. І., Зозуля, Г. І., Мерцало, І. П., Мазур, А. С., **Киця, А. Р.**, Карпенко, О. В., Покинсьброда, Т. Я., Шульга, О. М., Щеглова, Н. С., Вільданова, Р. І. (2019) Спосіб одержання колоїдних розчинів стабілізованих наночастинок срібла (Патент України на корисну модель № 132978). ДП «Український інститут інтелектуальної власності». (Здобувачем проведений аналіз закономірностей формування наночастинок срібла в розчинах біоПАР).

85. Кунтий, О. І., Бондаренко, А. Б., Мазур, А. Б., Зозуля, Г. І., Мерцало, І. П., **Киця, А. Р.**, Базиляк, Л. І., Карпенко, О. В. (2020) Спосіб одержання колоїдних розчинів наночастинок срібла (Патент України на корисну модель № 142652). ДП «Український інститут інтелектуальної власності». (Здобувачем проведений аналіз закономірностей електрохімічного синтезу наночастинок срібла в розчинах ПАР).

86. Зозуля, Г. І., Мних, Р. В., Созанський, М. А., Кунтий, О. І., **Киця, А. Р.**, Базиляк, Л. І. (2021) Спосіб одержання стабілізованих розчинів наночастинок

срібла. (Патент України на корисну модель № 147084). ДП «Український інститут інтелектуальної власності». (Здобувачем проведений аналіз закономірностей електрохімічного синтезу наночастинок срібла в розчинах ПАР).

87. Pokhmurs'kyi, V. I., Dovhunyk, V. M., **Kytsya, A. R.** (2013) Silver nanoparticles as friction modifiers in steel–steel friction couples. *Mater. Sci.*, 48(6), 743–746. (Здобувачем синтезовані AgNPs та підготовлені мастильні композиції) (SCOPUS Q3).

<https://doi.org/10.1007/s11003-013-9563-9>

88. Pokhmurs'kyi, V. I., Dovhunyk, V. M., Student, M. M., Klapkiv, M. D., Posuvailo, V. M., **Kytsya, A. R.** (2013) Influence of silver nanoparticles added to lubricating oil on the tribological behavior of combined metal-oxide ceramic layers. *Mater. Sci.*, 4(5), 636–641. (Здобувачем синтезовано AgNPs та підготовлені мастильні композиції) (SCOPUS Q3).

<https://doi.org/10.1007/s11003-013-9548-8>

89. Student, M. M., Dovhunyk, V. M., Klapkiv, M. D., Posuvailo, V. M., Shmyrko, V. V., **Kytsya, A. R.** (2012) Tribological properties of combined metaloxide-ceramic layers on light alloys. *Mater. Sci.*, 48(2), 180–190. (Здобувачем проведено квантово–хімічний аналіз механізму формування захисного шару на основі заліза, міді та гліцерину на контактних поверхнях тертя) (SCOPUS Q3).

<https://doi.org/10.1007/s11003-012-9489-7>

90. **Kytsya, A.**, Vynar, V., Vasylyv, C., Bazylyak, L., Gushchak, R. (2017) Tribocorrosion of steel–steel couples in the presence of silver nanoparticles. *MOTROL*, 19(2), 15–19. (Здобувач синтезував AgNPs та брав участь в обговоренні результатів).

91. **Киця, А. Р.**, Базиляк, Л. І., Гринда, Ю. М., Медведєвських, Ю. Г. (2014) Кінетика дифузійно–контрольованої нуклеації ультрадисперсних частинок міді у водному середовищі. *Праці НТШ. Хім. науки.*, XL, 44–50 (Здобувачем проведений аналіз кінетики формування ультрадисперсних частинок міді у водному середовищі).

92. **Киця, А. Р.**, Решетняк, О. В., Базиляк, Л. І., Гринда, Ю. М. (2013) Спектри екстинкції водних золів наночастинок срібла як характеристика їх розміру та полідисперсності. *Ж. Нано- Електрон. Фіз.*, 5(2), 04064 (4 с.). (Здобувачем проведений аналіз оптичних характеристик AgNPs)

93. **Киця, А. Р.**, Гринда, Ю. М., Медведєвських, Ю. Г. (2013) Кінетичні особливості синтезу наночастинок срібла у водному середовищі. *Праці НТШ. Хім. науки.*, XXXIII, 60–66 (Здобувачем встановлено залежність розміру наночастинок срібла від швидкостей їх зародження та росту).

94. **Киця, А.**, Винар, В., Ковальчук, І., Базиляк, Л. (2016) Вплив нанорозмірних фосфатів на трибокорозійну та трибологічну поведінку сталевих пар. “Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів”, Спец. випуск “Фізико–хімічна механіка матеріалів”, 11, 36–39 (Здобувачем синтезовані наночастинок фосфатів цинку і магнію).

95. **Киця, А.**, Ковальчук, І., Базиляк, Л., Винар, В., Корній, С. (2018) Синтез стійких до окиснення біметалевих нанопорошків  $Cu_xAg_{1-x}$ . “Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів”, Спец. випуск “Фізико–хімічна механіка матеріалів”, 12, 159–162 (Здобувачем синтезовані наночастинок  $Cu_xAg_{1-x}$ ).

96. Винар, В. А., Базиляк, Л. І., Ковальчук, І.В., **Киця, А.Р.** Винар, В. А. (2017) Вплив наночастинок міді на фрикційну взаємодію сталевих поверхонь у середовищі індустриального мастила. *Матеріали XIII міжнародної науково-технічної конференції “АВІА-2017”*, Київ, 19–21 квітня, 2017, 19.20–19.23. (Здобувачем синтезовані наночастинок Cu і  $Cu_2O$ )

97. **Киця, А. Р.**, Базиляк, Л. І., Бойчишин, Л. М., Гринда, Ю. М., Решетняк, О. В. (2014) Синтез наночастинок срібла та визначення їхнього розміру і полідисперсності за спектрами поверхневого плазмонного резонансу. *Навчально-методичний посібник для студентів V курсу хімічного факультету, освітньо-кваліфікаційний рівень “Магістр”*. Львів: Малий видавничий центр хімічного та фізичного факультетів ЛНУ імені Івана Франка. (Здобувачем оптимізовані методи синтезу AgNPs для виконання лабораторних робіт), 64 с.

## ABSTRACT

*Kytsya A. R.* Kinetics of the formation of Ag-, Cu- and Ni-containing nanoparticles in solutions. – Qualification scientific work on the rights of manuscripts.

Thesis for a scientific degree of Doctor of Chemical Sciences in speciality 102 – «Chemistry» ( branch of knowledge 10 – «Natural Sciences»), Department of Physical Chemistry of Fossil Fuels of the Institute of Physical–Organic Chemistry and Coal Chemistry named after L. M. Lytvynenko of the National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv Ivan Franko National University. Lviv, 2022.

The dissertation is devoted to the research of kinetics and mechanisms of the formation of metal nanoparticles in solutions under conditions of homogeneous and heterogeneous nucleations for the purpose of the development of scientific principles of controlled synthesis of mono- and bimetallic nanomaterials.

In the first section of the scientific work, an overview of the literature sources on the topic of dissertation work was conducted, in which the main attention is paid to the analysis of classical and modern approaches to the description of the mechanisms of nucleation and growth of a new phase in the process of synthesis of metal nanoparticles under conditions of their homogeneous and heterogeneous nucleation; the state of the problem is considered and analyzed, as well as the necessity and expediency of carrying out researches are substantiated.

A critical analysis of the results of research carried out in recent decades has shown that despite the large quantity of literature references devoted to the study of properties, use and development of methods for obtaining the metal nanoparticles, the influence of kinetic regularities on the characteristics of their formation is insufficiently studied. In particular, even for such widely studied model systems as sols of noble metals, the relationships between the kinetic parameters of the process and the particle's size are not clearly parameterized. As for the study of the kinetics of the formation of nanoparticles of base metals, in the literature there are only a few publications on this topic. This inconsistency significantly complicates the

development of new controlled methods for obtaining the mono- and bimetallic nanomaterials.

In addition, some promising areas of practical application of nanoparticles of metals and compositions based on them are considered, including: the use of silver nanoparticles for selective detection of heavy metal ions; the possibility of using the metal nanoparticles in catalysis (in particular, the use of mono- and bimetallic particles based on silver in the oxidation of organic substrates and nanoparticles based on nickel in catalytic processes involving hydrogen); the possibility of using the metal nanoparticles as electro- and thermally conductive fillers for polymer-inorganic composite materials; the creation of antimicrobial drugs based on silver nanoparticles; the use of metal nanoparticles as antifriction additives to lubricants is shown.

In the second section of the dissertation, the characteristics of the starting materials used in the work are described as well as the methods of the experimental investigations are listed, in particular, the methods for the synthesis of mono- and bimetallic nanoparticles based on silver, copper, cobalt and nickel; the methods of kinetic researches (direct potentiometry, photocolourimetry, turbidimetry, volumetry); the methods for studying the characteristics of the obtained nanomaterials, namely UV / vis spectroscopy, X-ray powder diffraction method (XRD), small-angle X-ray scattering method (SAXS), scanning electron microscopy method (SEM) as well as energy dispersive X-ray spectroscopy method (EDS), the method of transmission electron microscopy of high resolution (TEM, HRTEM), the methods for studying the magnetic properties of metal nanopowders and their specific area, the methods of preparation of polymer-inorganic electrically conductive compositions, the methods for studying the antimicrobial activity of metal sols; the methods of carrying out of tribological researches. Reasonable choice of the method of quantum chemical calculations (DFT), as well as basic set for calculating the thermodynamic parameters of the formation of silver nanoclusters was done.

The third section of the dissertation is devoted to the study of the influence of the conditions of the reduction reaction of silver, copper and nickel ions in water and

ethylene glycol on the kinetic parameters of metal nanoparticles formation under conditions of their homogeneous nucleation and the characteristics of the obtained nanoparticles. In particular, the influence of the initial concentrations of reagents on the kinetics of the corresponding reactions was studied and it was shown that the kinetic curves of metal nanoparticle formation are satisfactorily described using the different *Finke–Watzki* autocatalytic scheme (FW); the observable rate constants of the nucleation, growth and agglomeration of nanoparticles are calculated; the activation parameters of nucleation and growth processes of silver, copper and nickel nanoparticles were established; the composition and structure of the obtained metal nanoparticles were confirmed. Correlations between the observed rate constants of nucleation, growth, and coagulation and the characteristics of the obtained metal nanoparticles are shown.

The fourth section presents the results on the theoretical analysis of thermodynamics and kinetics of nucleation and growth of metal nanoparticles in solutions. Using the postulates of the classical theory of nucleation, the sizes of critical nuclei of silver, copper and nickel were calculated. On the example of a model reaction of reduction of silver ions with hydrazine using the methods of quantum chemistry, it was shown that: *i*) the most probable way of forming the critical nucleus is the sequential growth of charged polyatomic clusters; *ii*) based on the FW scheme and quasi-stationary approximation, the equations for calculating the concentration of formed metal nanoparticles, their size, as well as the calculated number of metal atoms in the critical silver nucleus were proposed; *iii*) the mechanism of reduction of silver ions by hydrazine on the surface of silver nanoparticles was proposed, and also the kinetic equation of the process of growth of silver nanoparticles in aqueous solutions was derived using the method of graphs; at the same time, the rate constants of the corresponding elementary reactions were calculated.

The fifth section is devoted to the study of the kinetic features of the formation of nanoparticles of silver and nickel under conditions of their heterogeneous nucleation. The kinetic regularities of silver nanoparticle formation in the presence of silver crystallization centers additionally introduced into the reaction mixture were

studied and the possibility of controlling the size of the obtained silver nanoparticles by selecting the initial concentrations of reagents was shown. The kinetics of “green” synthesis of silver nanoparticles by reduction of silver ions with a surfactant of natural origin has been studied and the effective growth constant of nanoparticles and the number of silver atoms in the heterogeneous nucleation center have been calculated. The influence of synthesis conditions on the characteristics of nickel nanoparticles obtained under conditions of heterogeneous nucleation in “water / ethylene glycol” solutions has been studied. In particular, the effect of precursor concentration and solvent composition on the reaction kinetics of nickel hydroxide reduction with hydrazine was investigated. Activation parameters of nucleation and growth of nickel nanoparticles were established. Based on the comparison of the results of kinetic and spectrophotometric studies with the results of electron microscopic and structural studies of the obtained products, a scheme for the formation of nickel nanoparticles in heterogeneous systems was proposed.

The sixth section of the dissertation presents the methods for the synthesis of bimetallic Ni–Co, Ni–Cu and Ni–Ag nanostructures by coprecipitation and galvanic replacement methods. The influence of synthesis conditions on the properties of the obtained bimetallic nanosystems was investigated, as well as a pseudo-homogeneous kinetic model of silver cementation with nickel nanoparticles was proposed.

The seventh section of the dissertation is devoted to the study of areas of practical application of synthesized metal nanoparticles. In particular, the possibility of the use of mono- and bimetallic nanoparticles based on Ni, Co and Cu as active electrically conductive binders for the preparation of negative electrodes of Ni-MH batteries has been investigated. It was found that such nanopowders are possessed by significant own discharge capacity (up to 140 mAh/h), which depends not only on the composition or the size, but mainly on the crystallite size of the powder particles. The catalytic activity of bimetallic Ni-Co nanoparticles in the processes of hydrogen generation by hydrolysis of alkaline NaBH<sub>4</sub> solutions has been studied and it has been established that the most effective catalyst providing high H<sub>2</sub> release rate and diffusion nature of the process is Ni<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> nanopowder. The prospects of using the

nickel nanoparticles as the fillers with a low percolation threshold for the preparation of electrically conductive polymer compositions are shown. The catalytic activity of silver nanoparticles and bimetallic Ni–Ag nanostructures in the processes of liquid-phase-initiated oxidation of cumene by molecular oxygen has been studied. The high antimicrobial activity of silver nanoparticles stabilized by bioSAS against individual phytopathogens is shown and the synergism of bactericidal action of organic and inorganic components of the obtained drugs is revealed. The influence of applications of silver nanoparticles, bimetallic Cu-Ag nanoparticles and zinc and magnesium phosphate nanoparticles on the tribological and tribocorrosive behavior of friction pairs in different media has been studied. A synergistic effect of simultaneous use of magnesium and zinc double phosphate and Cu-Ag bimetallic nanoparticles as additives to lubricants was revealed.

Key words: kinetics, formation of dispersed systems, homogeneous nucleation, heterogeneous nucleation, metal nanoparticles, bimetallic nanoparticles.

#### THE LIST OF AUTHOR'S PUBLICATION.

Scientific works in which the main scientific results of the dissertation are published and which are included in the SCOPUS scientometric database:

1. **Kytsya, A.**, Berezovets, V., Verbovyskyy, Y., Bazylyak, L., Kordan, V., Zavaliy, I., Yartys, V. (2022). Bimetallic Ni-Co nanoparticles as an efficient catalyst of hydrogen generation via hydrolysis of  $\text{NaBH}_4$ . *J. Alloys Compd.*, 908, 164484. (SCOPUS Q1)

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164484>

2. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Zavaliy, I. Y., Verbovyskyy, Y. V., Zavaliy, P. (2022). Synthesis, structure and hydrogenation properties of Ni-Cu bimetallic nanoparticles. *Appl. Nanosci.*, 12(4), 1183-1190. (SCOPUS Q2).

<https://doi.org/10.1007/s13204-021-01742-6>

3. Zozulya, G., Kuntiyi, O., Mnykh, R., **Kytsya, A.**, Bazylyak, L. (2022). Synthesis of silver nanoparticles by sonogalvanic replacement on aluminium powder in sodium polyacrylate solutions. *Ultrason. Sonochem.*, 84, 105951. (SCOPUS Q1)



<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.105951>

4. Kuntiyi, O., Shepida, M., Sozanskyi, M., Sukhatskiy, Y., Mazur, A., **Kytsya, A.**, Bazylyak, L. (2021). Sonoelectrochemical synthesis of silver nanoparticles in sodium polyacrylate solution. *Biointerface Res. Appl. Chem.*, 11(4), 12202-12214. (SCOPUS Q4).

<https://doi.org/10.33263/BRIAC114.1220212214>

5. Kuntiyi, O.I., **Kytsya, A.R.**, Bondarenko, A.B., Mazur, A.S., Mertsalo, I.P., Bazylyak, L.I. (2021). Microplasma synthesis of silver nanoparticles in PVP solutions using sacrificial silver anodes *Colloid Polymer Sci.*, 299(5), 855-863. (SCOPUS Q2).

<https://doi.org/10.1007/s00396-021-04811-y>

6. **Kytsya, A.**, Berezovets, V., Verbovytsky, Y., Bazylyak, L., Zavalii, I., Yartys, V. (2021). Zeolite Supported Ni and Co Catalysts for Hydrogen Generation via Hydrolysis of  $\text{NaBH}_4$ . In 2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP). IEEE, NEE07-1–NEE07-4. (SCOPUS)

<https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568617>

7. Kuntiyi, O., Zozulya, G., **Kytsya, A.** (2021). “Green” Synthesis of Metallic Nanoparticles by Sonoelectrochemical and Sonogalvanic Replacement Methods. *Bioinorg. Chem. Appl.* 2021, 9830644. (SCOPUS Q1)

<https://doi.org/10.1155/2021/9830644>

8. **Kytsya, A.**, Bazylyak, L., Pasternak, O., Turovskii, M. (2021). Molecular modeling of  $\text{Ag}_4$  cluster formation. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 720(1), 17-25. (SCOPUS Q3).

<https://doi.org/10.1080/15421406.2021.1905269>

9. Kuntiyi, O.I., Mazur, A.S., **Kytsya, A.R.**, Karpenko, O.V., Bazylyak, L.I., Mertsalo, I.P., Pokynbroda, Y.Ya., Prokopalo, A.M. (2020). Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in solutions of rhamnolipid. *Micro Nano Lett.*, 15(12), 802-807. (SCOPUS Q3).

<https://doi.org/10.1049/mnl.2020.0195>

10. **Kytsya, A.**, Bazylyak, L., Simon, P., Zelenina, I., Antonyshyn, I. (2019). Kinetics of  $\text{Ag}_{300}$  nanoclusters formation: The catalytically effective nucleus via a steady-state approach. *Int. J. Chem. Kinet.*, 51(4), 266–273. (SCOPUS Q3).

<https://doi.org/10.1002/kin.21249>

11. Kuntiyi, O.I., **Kytsya, A.R.**, Mertsalo, I.P., Mazur, A.S., Zozula, G.I., Bazylyak, L.I., Topchak, R.V. (2019). Electrochemical synthesis of silver nanoparticles by reversible current in solutions of sodium polyacrylate. *Colloid Polym. Sci.*, 297(5), 689-695. (SCOPUS Q2).

<https://doi.org/10.1007/s00396-019-04488-4>

12. Opeida, I.A., **Kytsya, A.R.**, Bazylyak, L.I., Pobigun-Halaiska, O.I. (2018). Magnetically Separable Nanocatalyst Ag@Ni for the Liquid-Phase Oxidation of Cumene. *Theor. Exp. Chem.*, 54, 242-246. (SCOPUS Q3).

<https://doi.org/10.1007/s11237-018-9569-3>

13. **Kytsya, A.**, Bazylyak, L., Pobigun-Halaiska, O., Opeida, I., Simon, P., Zelenina, I. (2018). Synthesis and Catalytic Properties of Ni@Ag Bimetallic Nanostructures. In 2018 IEEE 8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP). IEEE, 1:01SPN20-1-01SPN20-4. (SCOPUS).

<https://doi.org/10.1109/NAP.2018.8915129>

14. Zavaliy, I.Y., **Kytsya, A.R.**, Verbovytskyy, Y.V., Kulyk, Y.O., Zavaliy, P.Y. (2018). Synthesis and Structure of Ni-Based Nanopowders. In: 2018 IEEE 8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP). IEEE, 1:01SPN32-1-01SPN32-4. (SCOPUS).

<https://doi.org/10.1109/NAP.2018.8914926>

15. Opeida, I.A., **Kytsya, A.R.**, Bazylyak, L.I., Pobigun, O.I. (2017). Silver Nanoparticle Catalysis of the Liquid-Phase Radical Chain Oxidation of Cumene by Molecular Oxygen. *Theor. Exp. Chem.*, 52(6), 369-374. (SCOPUS Q3).

<https://doi.org/10.1007/s11237-017-9492-z>

16. **Kytsya, A.**, Bazylyak, L., Hrynda, Y., Horechyy, A., Medvedevskikh, Y.. (2015) The kinetic rate law for the autocatalytic growth of citrate-stabilized silver nanoparticles. *Int. J. Chem. Kinet.*, 47(6), 351-360. (SCOPUS Q1).

<https://doi.org/10.1002/kin.20913>

Scientific works in which the main scientific results of the dissertation are published, and which are included in the list of scientific professional publications of Ukraine:

17. Bazylyak, L., **Kytsya, A.**, Kuntiyi, O., Koretska, N., Pokynbroda, T., Prokopalo, A., Karpenko, (2022) Synthesis and antimicrobial activity of silver nanoparticles stabilized by rhamnolipid. *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.*, 63, 363–372.

<https://doi.org/10.30970/vch.6301.363>

18. Bazylyak, L. I., **Kytsya, A. R.**, Karpenko, O. V., Prokopalo, A. M., Pokynbroda, T., Mazur, A. S., Kuntiyi, O. I. (2020) Synthesis of silver nanoparticles using the rhamnolipid biocomplex of microbial origin. *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.*, 61(2), 404–413.

<https://doi.org/10.30970/vch.6102.404>

19. Bazylyak, L. I., **Kytsya, A. R.**, Karpenko, I. V., Karpenko, O. V. (2020) Synthesis and antimicrobial activity of silver nanoparticles stabilized by citrate anions. *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.*, LX, 127–135.

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2020.60.127>

20. **Kytsya, A.**, Pobihun-Halayska, O., Bazylyak, L., Zasadvyi, T., Verbovytskyi, Yu., Lyutyi, P. (2019) Synthesis of nickel nanopowders in water / ethylene glycol solutions. The effect of precursor concentration and temperature on particles size. *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.*, 60(2), 421–427.

<https://doi.org/10.30970/vch.6002.421>

21. **Kytsya, A.**, Pobihun-Halayska, O., Bazylyak L., Berezovets', V., Verbovytskyi, Yu. (2018) Synthesis of nickel nanopowders in water / ethylene glycol solutions. The effect of solvent composition on particle size. *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.*, 59(2), 460–466.

<https://doi.org/10.30970/vch.5902.460>

22. **Kytsya, A.**, Bazylyak, L., Pobihun, O. (2017) Submicron nickel particles as a filler for electrically conductive polymer composites. *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.*, 58(2), 442–449.

23. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I. (2017) Kinetic regularities of silver nanoparticles formation in the presence of crystallization centers. *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.*, XLVIII, 56–63.

24. Pobihun, O., Bazylyak, L., **Kytsya, A.** (2016) Kinetics of formation of submicron nickel particles in ethylene glycol medium. *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.*, 57(2), 527–533.

25. **Kytsya A.** (2016) Homogeneous nucleation of silver nanoparticles in the interpretation of the concept of a kinetically efficient nucleus and the classical theory of nucleation of new phase. *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.*, 57(2), 513–519.

26. **Kytsya, A.**, Bazylyak, L., Hrynda, Yu., Medvedevskikh, Yu. (2015) Kinetic model of silver nanoparticle growth. *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.*, 56(2), 319–327.

27. **Kytsya, A.**, Hrynda, Yu., Bazylyak, L., Medvedevskikh, Yu. (2013) Kinetics of nucleation of a new phase in the reaction of reduction of silver ions with hydrazine. *Visn. Lviv Univ. Ser. Chem.*, 54(2), 372–376.

*Chapters of monographs in which the results of research on the topic of the dissertation are published:*

28. **Kytsya, A.**, Bazylyak, L., Kuntiyi, O. (2021). Kinetic modeling of metal nanoparticles formation in solutions: A mini review. In Z. Bartul, J. Trenor (Eds.) *Advances in nanotechnology. Volume 25* (pp.179-204). Nova Science Publishers, Inc, New York.

29. Yartys, V., Zavaliy, I., Pirskyy, Yu., Solonin, Yu., Berezovets, V., Manilevich, F., Verbovytskyy, Yu., **Kytsya, A.**, Kutsyi, A. (2021). Hydrogen generation by hydrolysis of metals and hydrides for portable energy supply. In: V. Yartys, Yu. Solonin, I. Zavaliy (Eds.) *Hydrogen based energy storage: status and recent developments* (pp. 15-37). Prostir-M, Lviv.

<http://dx.doi.org/10.15407/materials2021.015>

30. Yartys, V., Zavaliy, I., **Kytsya, A.**, Berezovets, V., Pirskyy, Y., Manilevich, F., Verbovytskyy, Yu., Lyuty, P. (2021). Ni-, Co- and Pt-based nanocatalysts for hydrogen generation via hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>. In: V. Yartys, Yu. Solonin, I. Zavaliy (Eds.) *Hydrogen based energy storage: status and recent developments* (pp. 94-104). Prostir-M, Lviv.

<http://dx.doi.org/10.15407/materials2021.094>

31. Kuntiyi, O., Zozula, G., **Kytsya, A.**, Bazylyak, L., Shepida, M. (2022). Modification of a Semiconductors Surface by Metal Nanostructures by Galvanic Replacement Method: A Review. In: Z. Bartul, J. Trenor (Eds.) *Advances in nanotechnology*. Volume 26 (pp.179-204). Nova Science Publishers, Inc, New York.

32. **Kytsya, A.R.**, Reshetnyak, O.V., Bazylyak, L.I., Hrynda, Yu.M. (2014). UV/VIS-spectra of silver nanoparticles as characteristics of their sizes and sizes distribution. In: G.E. Zaikov, L.I. Bazylyak, A.K. Haghi (Eds.) *Functional polymer blends and nanocomposites: A practical engineering approach* (pp. 232–241). CRC Press, Boca Raton. (SCOPUS).

33. Bazylyak, L.I., **Kytsya, A.R.**, Zin, I.M., Korniy, S.A. (2014). Synthesis and studies of the anticorrosion activity of the zinc phosphate nanoparticles. In: G.E. Zaikov, L.I. Bazylyak, A.K. Haghi (Eds.) *Functional polymer blends and nanocomposites: A practical engineering approach* (pp. 242-255). CRC Press, Boca Raton. (SCOPUS).

34. **Kytsya, A.R.**, Bazylyak, L.I., Hrynda Yu.M., Medvedevskikh, Yu.G. (2014). An influence of kinetic parameters of reaction on the size of obtained nanoparticles under reduction of silver ions by hydrazine. In: G.E., Zaikov, L.I., Bazylyak, A.K., Haghi (Eds.) *Functional polymer blends and nanocomposites: A practical engineering approach* (pp. 255–262). CRC Press, Boca Raton. (SCOPUS).

35. Medvedevskikh, Yu.G., **Kytsya, A.R.**, Bazylyak, L.I., Turovsky, A.A., Zaikov, G.E. (2006). Methodological principles of chemical kinetics. In: J. Summers, G. Zaikov (Eds.) *Basic Researches in Polymer and Monomer Chemistry* (pp.109-133). Nova Science Publisher, New York.

36. Medvedevskikh, Yu.G., **Kytsya, A.R.**, Bazylyak, L.I., Turovsky, A.A., Zaikov, G.E. (2006). The method of routes and kinetic models. In: J. Summers, G. Zaikov (Eds.) *Basic Researches in Polymer and Monomer Chemistry* (pp.71-107). Nova Science Publisher, New York.

*Scientific works that certify the approbation of the dissertation materials:*

37. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Hrynda, Yu. M., Korniy, S. A. (2011) Synthesis of silver nanoparticles by the modified Turkevich method. *Abstracts of the*

*XIII scientific conference “Lviv chemical readings”*, Lviv, Ukraine, 29 May – 01 June, 2011, p. HC2.

38. **Kytsya, A. R.**, Dovhunyk, V. M., Vynar, V. A., Korniy, S. A. (2011) Silver nanoparticles as friction modifiers in the protection of metals from tribocorrosion. *Abstracts of the XIII scientific conference “Lviv chemical readings”*, Lviv, Ukraine, 29 May – 01 June, 2011, p. HC13.

39. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Korniy, S. A. (2012) Synthesis of polymer-coated zinc phosphate nanoparticles as anticorrosion pigments *Abstracts of the VII Polish–Ukrainian conference “Polymers of special applications”*, Święta Katarzyna, Poland, 25 – 27 September, 2012, p. 43.

40. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Zin', I. M., Korniy, S. A. (2013) Synthesis and anticorrosion activity of the zinc phosphate nanoparticles. *Abstracts of the XIV International conference on physics and technology of thin films*, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 20–25 May, 2013, p. 223.

41. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Hrynda, Yu. M., Medvedevskikh, Yu. G. (2013) Controlled synthesis of silver nanoparticles in aqueous solution. *Abstracts of the XIV International conference on physics and technology of thin films*, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 20–25 May, 2013, p. 176.

42. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Korniy, S. A., Khlopyk, O. Y., Zin', I. M. (2013) Synthesis and modification of nanostructured inhibitory pigments based on zinc phosphates for primers. *Abstracts of the XIV scientific conference “Lviv chemical readings”*, Lviv, Ukraine, 26 – 29 May, 2013, p. HC10.

43. **Kytsya, A. R.**, Hrynda, Yu. M., Bazylyak, L. I., Medvedevskikh, Yu. G. (2013) Kinetics and thermodynamics of homogeneous nucleation of silver nanoparticles in an aqueous medium. *Abstracts of the XIV scientific conference “Lviv chemical readings”*, Lviv, Ukraine, 26 – 29 May, 2013, p. Y67.

44. Hrynda, Yu. M., **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Medvedevskikh, Yu. G. (2013) Influence of kinetic parameters of silver ion reduction reaction with hydrazine on the size of the obtained nanospheres. *Abstracts of the V Ukrainian scientific conference “Chemical Karazin readings”*, Kharkiv, Ukraine, 22–25 April, 2013, p. 34.

45. **Kytsya, A. R.**, Hrynda, Yu. M., Bazylyak, L. I., Medvedevskikh, Yu. G. (2013) Kinetics and thermodynamics of the silver nanoparticles homogeneous nucleation in aqueous solution. *Abstracts of the International conference "Nanotechnologies & Nanomaterials NANO-2013"*, 29 August – 01 September, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2013, p. 99.

46. **Kytsya, A. R.**, Reshetnyak, O. V., Bazylyak, L. I., Hrynda, Yu. M. (2013) Determination of the size of silver nanoparticles by surface plasmon resonance spectra of their aqueous sols. *Abstracts of the VI International Scientific Conference "Modern Problems of Physical Chemistry"*, Donetsk, Ukraine, 09–12 September, 2013, p. 223.

47. Bazylyak, L. I., **Kytsya, A. R.**, Koval'chuk, I. V., Vynar, V. A., Tkachuk O. B. (2015) Oxidative stability of nano Ag@Co alloys. *Abstracts of the XX International Conference on Physics and Chemistry of Solid*, Lviv, Ukraine, 12–15 September, 2015, p. 55.

48. **Kytsya, A.**, Bazylyak, L., Hrynda, Yu., Horechyy, A., Antonyshyn, I., Medvedevskikh, Yu. (2014) Kinetic scheme of silver nanoparticles growth in aqueous solution. *Abstracts of the International Conference "Nanotechnology & Nanomaterials NANO-2014"*, Lviv, Ukraine. 27–30 August, 2014, p. 214.

49. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Pobigun, O. I (2014) AgCu nanoalloys as the fillers for poly(meth)acrylic electroconductive composites. Abstracts of the VIII Polish-Ukrainian Conference "Polymers of Special Applications", Ivano-Frankivsk, Ukraine, 01–04 October, 2014, p. p. 12–13.

50. Hrynda, Yu. M., Bazylyak, L. I., **Kytsya, A. R.**, Medvedevskikh, Yu. G. (2015) Kinetics and thermodynamics of synthesis of silver and copper nanoparticles in aqueous solutions. *Abstracts of the XV scientific conference "Lviv chemical readings"*, Lviv, Ukraine, 24 – 27 May, 2015, p. Y21.

51. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Pobihun, O. I. (2015) Kinetic regularities of nickel nanoparticle synthesis. *Abstracts of the XV scientific conference "Lviv chemical readings"*, Lviv, Ukraine, 24 – 27 May, 2015, p. Φ22.

52. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Pobigun, O. I. (2016) Synthesis of surface-free monodisperse copper nanoplates. *Abstracts of the International Conference "Nanotechnology & Nanomaterials NANO-2016"*, Lviv, Ukraine, 24–27 August, 2016, p. 142.

53. Bazylyak, L. I., **Kytsya, A. R.**, Pobigun, O. I., Opeida, Y. O. (2016)  $\text{Ag}_x\text{Cu}_y$  bimetallic nanoparticles as the catalysts of initiated oxidation of cumene. *Abstracts of the XV Ukrainian-Polish symposium "Theoretical and experimental studies of interphase phenomena and their technological applications"*, Lviv, Ukraine, 12–15 September, 2016, p. 5.

54. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Pobigun, O. I., Opeida, Y. O. (2016) Magnetically separable catalyst for liquid-phase oxidation of cumene. *Abstracts of the 9th Ukrainian Scientific Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists with International Participation "Chemical Problems of Today"*, Vinnytsya, Ukraine, 29–30 March, 2016, p. 143.

55. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Pobigun, O. I. (2017) Self-assembling metallic filler for electroconductive polymer films. *Abstracts of the XVI International Conference "Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems"*, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 15 – 20 May, 2017, p. 231.

56. **Kytsya A. R.**, Bazylyak L. I. (2017) Autocatalytic model of metal nanoparticles formation under conditions of their homogeneous nucleation. *Abstracts of the XVI scientific conference "Lviv chemical readings"*, Lviv, Ukraine, 28–31 May, 2017, p. Y40.

57. Bazylyak, L. I., Pobigun-Halayska, O. I., **Kytsya, A. R.** (2017) Synthesis of nickel nanoparticles as a filler for electrically conductive compositions. *Abstracts of the XVI scientific conference "Lviv chemical readings"*, Lviv, Ukraine, 28–31 May, 2017, p. Y5.

58. Zavaliy, I. Yu., Verbovysky, Yu. V., **Kytsya, A. R.**, Zavaliy, P. Yu., Lyuty, P. Ya. (2017) Influence of nanoadditives on hydrogenation properties of R–Mg–Ni–based composites. *Abstracts of the Ukrainian Conference with International Participation "Chemistry, physics and technology of surface"*, Kyiv, Ukraine, 18 – 21 May, 2017, p. 175.

59. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Pobigun-Halayska, O. I. (2017) Synthesis and catalytic properties of  $\text{Ni}_x\text{Cu}$  bimetallic nanoparticles. *Abstracts of the International Conference "Nanotechnology and Nanomaterials NANO–2017"*, Chernivtsi, Ukraine, 23 – 26 August, p. 117.



60. Zavaliy, I. Yu., Verbovytskyy, Yu. V., **Kytsya, A. R.**, Berezovets, V. V., Zavaliy, P. Yu., Lyuty, P. Ya. (2017) Hydrogenation properties of nanopowders of transition metals and alloys. *Abstracts of the International Conference "Nanotechnology and Nanomaterials NANO – 2017"*, Chernivtsi, Ukraine, 23–26 August, 2017, p. 367.

61. Opeida, I. A., **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Pobigun–Halaiska O. I. (2017) Catalysis of the liquid phase aerobic radical chain oxidation of cumene by silver nanoparticles. *Abstracts of the II Symposium "Modern Problems of Nanocatalysis NANOCAT–2017"*, Kyiv, Ukraine, 24 – 29 September, 2017, p. 4.

62. Mazur, A., Zozulya, G., **Kytsya, A.**, Mandych, M., Les'kiv, Yu., Bondarenko, O. (2018) Electrochemical preparation of colloidal solutions of silver nanoparticles stabilized with polyacrylate. *Proceedings of the VIII Ukrainian Congress of Electrochemistry*, Lviv, Ukraine, 04–07 June, 2018, p. p. 106 – 108.

63. Kuntiyi, O., **Kytsya, A.**, Karpenko, O., Mazur, A. (2018) Electrochemical synthesis of "solutions" of silver nanoparticles stabilized by synthetic and natural surfactants. *Proceedings of the VIII Ukrainian Congress of Electrochemistry*, Lviv, Ukraine, 04 – 07 June, 2018, p. p. 402 – 404.

64. Bazylyak, L. I., **Kytsya, A. R.**, Pokynbroda, T. Ya., Karpenko, O. V. (2018) Green synthesis and antimicrobial activity of silver nanoparticles. *Abstracts of the International Conference: "Nanotechnology and Nanomaterials NANO–2018"*, 2018, Kyiv, Ukraine, 27–30 August, p. 83.

65. Kuntiyi, O. I., **Kytsya, A. R.**, Karpenko, O. V., Zozula, G. I., Mazur, A. S. (2018) Electrochemical synthesis of silver nanoparticles using surfactants of glycolipid nature. *Abstracts of the International Conference: "Nanotechnology and Nanomaterials NANO–2018"*, 2018, Kyiv, Ukraine, 27–30 August, p. 89.

66. **Kytsya, A. R.**, Pobigun–Halaiska, O. I., Bazylyak, L. I. (2019) Spectrophotometric study of nickel-hydrazine complexes in ethylene glycol solutions. *Abstracts of the II International (XII Ukrainian) Scientific Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists with International Participation "Chemical Problems of Today"*, Vinnytsya, Ukraine, 19–21 March, 2019, p. 136.

67. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Pobigun–Halaiska, O. I. (2019) Synthesis of Ni@Ag bimetallic nanostructures as the fillers for electroconductive composites. *Abstracts of the XVII International Freik Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (ICPTTFN–XVII)*, Ivano–Frankivsk, Ukraine, 20–25 May, 2019, p. 205.

68. Bazylyak, L. I., **Kytsya, A. R.**, Pobigun–Halaiska, O. I. (2019) Features of contact deposition of silver by nickel nanoparticles. *Abstracts of the XVII scientific conference “Lviv chemical readings”*, Lviv, Ukraine, 02–05 June, 2019, p. M4.

69. Bondarenko, O., Mazur, A., Les’kiv, Y., **Kytsya, A.**, Kuntiyi, O. (2019) Synthesis of silver nanoparticles by the method of cathodic contact glow discharge in solutions of polyvinylpyrrolidone. *Abstracts of the XVII scientific conference “Lviv chemical readings”*, Lviv, Ukraine, 02–05 June, 2019, p. Y19.

70. Kuntiyi, O. I., **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Bondarenko, A., Mazur, A. S., Koretska, N. I., Zayarnyuk, A. M. (2019) Synthesis of silver nanoparticles by contact glow discharge electrolysis in sodium polyacrylate (NAPA) solutions. *Abstracts of the International Conference: “Nanotechnology and Nanomaterials NANO–2019”*, Lviv, Ukraine, 27–30 August, 2019, p. 51.

71. Zavaliy, I. Yu., **Kytsya, A. R.**, Verbovytskyy, Yu. V., Luytyy, P. Ya. (2019) Electrochemical hydrogenation of Ni nanopowders. *Abstracts of the International Conference: “Nanotechnology and Nanomaterials NANO–2019”*, Lviv, Ukraine, 27–30 August, 2019, p. 89.

72. Zavaliy, I. Yu., **Kytsya, A. R.**, Verbovytskyy, Yu. V., Zavaliy, P. Yu., Kulyk, Yu. O., Berezovets, V. V., Luytyy, P. Ya. (2019) Hydrogenation properties of Ni–based nanopowders and MH–nano–Ni composite materials. *Abstracts of the XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (XIV IMC)*, Lviv, Ukraine, 22–26 September, 2019, p. O15.

73. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Verbovytskyy, Yu. V., Zavaliy, I. Yu. (2019) Gram-scale synthesis of Ni–based mono– and bimetallic nanopowders. *Abstracts of the 6th International conference “HighMathTech–2019”*, Kyiv, Ukraine, 28–30 October, 2019, p. 110.

74. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Pasternak, O. M. (2020) Quantum-chemical simulation of the Ag<sub>4</sub> cluster formation. *Abstracts of the International Conference: "Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2020"*, Lviv, Ukraine, 26–29 August, 2020, p. 98.

75. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Zavaliy, I. Yu., Verbovytskyy, Yu. V., Zavaliy, P. Yu. (2020) Synthesis, structure and hydrogenation properties of Ni-Cu bi-metallic nanoparticles. *Abstracts of the International Conference: "Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2020"*, Lviv, Ukraine, 26–29 August, 2020, p. 119.

76. Bazylyak, L. I., **Kytsya, A. R.**, Karpenko, O. V., Prokopalo, A. M., Pokynbroda, T. Ya., Mazur, A. S., Kuntiyi, O. I. (2020) The rhamnolipid biocomplex as green reductant for synthesis of silver nanoparticles. *Abstracts of the 1<sup>st</sup> International Research and Practice Conference "Nanoobjects & Nanostructuring (N&N-2020)"*, Lviv, Ukraine, 20–23 September, 2020, p. 32.

77. **Kytsya, A. R.**, Berezovets, V. V., Bazylyak, L. I., Verbovytskyy, Yu. V., Kos, O. V. (2020) Ni-based nanopowders as catalysts of NaBH<sub>4</sub> hydrolysis. *Abstracts of the 1<sup>st</sup> International Research and Practice Conference "Nanoobjects & Nanostructuring (N&N-2020)"*, Lviv, Ukraine, 20–23 September, 2020, p. 33.

78. Bazylyak, L. I., **Kytsya, A. R.**, Dozhdzhanyk, V. V., Marchuk, I. Ye., Zasadnyy, T. M., Fedorchuk, A. O. (2020) Kinetic and spectroscopic studies of nickel nanoparticles formation. *Abstracts of the 1<sup>st</sup> International Research and Practice Conference "Nanoobjects & Nanostructuring (N&N-2020)"*, Lviv, Ukraine, 20–23 September, 2020, p. 53.

79. Bazylyak, L. I., **Kytsya, A. R.**, Balashova, I. Ye., Pokyn'broda, T. Y., Lysyak, V. M., Karpenko, O. V. (2021) Synthesis of colloidal solutions of silver and copper nanoparticles and study of their antimicrobial activity. *Abstracts of the XVII scientific conference "Lviv chemical readings"*, 2021, Lviv, Ukraine, 31 May – 02 June, p. M2.

80. Opeida, Y.O., Bazylyak, L. I., **Kytsya, A.R.**, Pokyn'broda, T., Karpenko, O. V. (2021) Kinetics and mechanism of green synthesis of silver nanoparticles using the rhamnolipid of natural origin. *Abstracts of the International Conference: "Nanotechnology and Nanomaterials NANO-2021"*, Lviv, Ukraine, 25–28 August, 2021, p. 118.

81. **Kytsya, A. R.**, Zavaliy, I. Yu., Bazylyak, L. I., Lytyy, P. Ya. (2021) Kinetics of formation of Ni-Co bimetallic nanoparticles. *Abstracts of the International Conference: "Nanotechnology and Nanomaterials NANO–2021"*, Lviv, Ukraine, 25–28 August, 2021, p. 189.

*Scientific publications that additionally reflect the results of the dissertation:*

82. Pokhmurskiy, V. I., **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Zin', I. M., Korniy, S. A., Hrynda, Yu. M. (2013) The method of obtaining the nanosized zinc phosphate (Ukrainian patent for a utility model № 78529) SE "Ukrainian Institute of Intellectual Property".

83. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Reshetnyak, O. V., Hrynda, Yu. M., Chaikivskiy, T. V. (2013) The method of determining the size of silver nanoparticles (Ukrainian patent for a utility model № 85539) SE "Ukrainian Institute of Intellectual Property".

84. Kuntiyi, O. I., Zozulya, G. I., Mertsalo, I. P., Maur, A. S., **Kytsya, A. R.**, Karpenko, O. V., Pokyn'broda, T. Y., Shulga, O. M., Shcheglova, N. S., Vildanova, R. I. (2019) The method of obtaining of colloidal solutions of stabilized silver nanoparticles (Ukrainian patent for a utility model № 132978) SE "Ukrainian Institute of Intellectual Property".

85. Kuntiyi, O. I., Bondarenko, A. B., Mazur, A. S., Zozulya, G. I., Mertsalo, I.P., **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Karpenko, O. V. (2020) The method of obtaining colloidal solutions of silver nanoparticles (Ukrainian patent for a utility model № 142652) SE "Ukrainian Institute of Intellectual Property".

86. Zozulya, G. I., Mnykh, R. V., Sozanskiy, M. A., Kuntiyi, O. I., **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I. (2021) The method of obtaining stabilized solutions of silver nanoparticles (Ukrainian patent for a utility model № 147084) SE "Ukrainian Institute of Intellectual Property".

87. Pokhmurs'kyi, V. I., Dovhunya, V. M., **Kytsya, A. R.** (2013) Silver nanoparticles as friction modifiers in steel–steel friction couples. *Mater. Sci.*, 48(6), 743–746. (SCOPUS Q3).

<https://doi.org/10.1007/s11003-013-9563-9>

88. Pokhmurs'kyi, V. I., Dovhunyuk, V. M., Student, M. M., Klapkiv, M. D., Posuvailo, V. M., **Kytsya, A. R.** (2013) Influence of silver nanoparticles added to lubricating oil on the tribological behavior of combined metal-oxide ceramic layers. *Mater. Sci.*, 4(5), 636–641. (SCOPUS Q3).

<https://doi.org/10.1007/s11003-013-9548-8>

89. Student, M. M., Dovhunyuk, V. M., Klapkiv, M. D., Posuvailo, V. M., Shmyrko, V. V., **Kytsya, A. R.** (2012) Tribological properties of combined metaloxide-ceramic layers on light alloys. *Mater. Sci.*, 48(2), 180–190. (SCOPUS Q3).

<https://doi.org/10.1007/s11003-012-9489-7>

90. **Kytsya, A.**, Vynar, V., Vasyliv, C., Bazylyak, L., Gushchak, R. (2017) Tribocorrosion of steel–steel couples in the presence of silver nanoparticles. *MOTROL*, 19(2), 15–19.

91. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Hrynda, Yu. M., Medvedevskikh, Yu. G. (2014) Kinetics of diffusion-controlled nucleation of ultrafine copper particles in an aqueous medium. *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.*, XL, 44–50.

92. **Kytsya, A. R.**, Reshetnyak, O. V., Bazylyak, L. I., Hrynda, Y. M. (2013) Extinction Spectra of Aqueous Sols of Silver Nanoparticles as Characteristics of Their Size and Size Distribution. *J. Nano- Electron. Phys.*, 5(2), 04064 (4 p.).

93. **Kytsya, A. R.**, Hrynda, Y. M., Medvedevskikh, Yu.G. (2013) Kinetic features of silver nanoparticle synthesis in aqueous medium. *Proc. Shevchenko Sci. Soc. Chem. Sci.*, XXXIII, 60–66.

94. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Vynar, V. A., Kovalchuk, I. V. (2013) Influence of nanosized phosphates on tribocorrosion behavior of conjugated steel pairs during friction in different media. “*Problems of corrosion and corrosion protection of materials*”, *Special iss. of the journal "Physical and chemical mechanics of materials"*, 11, 36 – 39.

95. **Kytsya, A. R.**, Kovalchuk, I. V., Bazylyak, L. I., Vynar, V. A., Korniy, S. A. (2018) Synthesis of oxidation-resistant bimetallic nanopowders  $Cu_xAg_{1-x}$ . “*Problems*

*of corrosion and corrosion protection of materials”, Special iss. of the journal “Physical and chemical mechanics of materials”, 12, 159–162.*

96. Vynar, V. A., Kovalchuk, I. V., Bazylyak, L. I., **Kytsya, A. R.** (2017) Influence of copper nanoparticles on frictional interaction of steel surfaces in the environment of industrial oil. *Proceedings of the XIII International Scientific and Technical Conference “AVIA-2017”*, Kyiv, Ukraine, 19–21 April, 2017, p. p. 19.20 – 19.23.

97. **Kytsya, A. R.**, Bazylyak, L. I., Boichyshyn, L. M., Hrynda, Yu. M., Reshetnyak, O. V. (2014) *Synthesis of silver nanoparticles and determination of their size and polydispersity by surface plasmon resonance spectra. Educational and methodical manual for the 5<sup>th</sup> year students of the Faculty of Chemistry, educational qualification level “Master”*. Lviv: Publishing center of chemical and physical faculties of Ivan Franko National University, 64 p.

## ЗМІСТ

	Ст.
ПРИЙНЯТІ СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ .....	49
ВСТУП .....	50
РОЗДІЛ 1. НАНОЧАСТИНКИ МЕТАЛІВ. СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ, ЗАСТОСУВАННЯ ( <i>огляд літератури</i> ) .....	60
1.1 Особливості формування наночастинок металів за умов їх го- могенної нуклеації .....	63
1.1.1 Основні методи синтезу наночастинок металів в розчинах [113, 122, 123, 130, 131] .....	63
1.1.2 Кінетика і термодинаміка формування наночастинок металів за умов їх гомогенної нуклеації .....	68
1.1.2.1 Класичні уявлення про кінетику і термодинаміку фор- мування колоїдних систем .....	69
1.1.2.2 Сучасні моделі формування наночастинок металів за умов їх гомогенної нуклеації .....	73
1.2 Синтез наночастинок металів в гетерогенних системах .....	82
1.2.1 Синтез наночастинок металів в присутності нерозчинного прекурсору .....	83
1.2.2 Синтез наночастинок металів в присутності центрів крис- талізації .....	85
1.3 Основні способи синтезу біметалевих наноструктур .....	87
1.3.1 Одностадійні способи отримання біметалевих наночастинок. ....	88
1.3.2 Двостадійні способи отримання біметалевих наночастинок. ....	89
1.4 Властивості наночастинок металів та перспективи їх застосування в різних галузях науки і техніки .....	91
1.4.1 Оптичні властивості наночастинок металів [313-317] .....	91
1.4.2 Наночастинки металів в каталізі .....	96
1.4.3 Наночастинки металів як наповнювачі для електропровідних композицій .....	100
1.4.4 Антимікробні властивості AgNPs .....	101

1.4.5 Наночастинки металів як додатки до мастильних матеріалів [375] .	103
1.5. Висновки до огляду літератури . . . . .	104
<b>РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ, МЕТОДИКИ АНАЛІЗІВ ТА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ . . . . .</b>	<b>106</b>
2.1 Характеристика вихідних речовин . . . . .	106
2.2 Методики проведення експериментальних досліджень . . . . .	108
2.2.1 Методика проведення кінетичних досліджень . . . . .	108
2.2.1.1 Дослідження кінетики формування AgNPs методом фотокolorиметрії . . . . .	108
2.2.1.2 Дослідження зміни концентрації Ag <sup>+</sup> методом прямої потенціометрії . . . . .	108
2.2.1.3 Дослідження кінетики формування NiNPs за умов їх гомогенної нуклеації . . . . .	109
2.2.1.4 Дослідження кінетики формування CuNPs за умов їх гомогенної нуклеації . . . . .	109
2.2.1.5 Дослідження кінетики формування NiNPs в гетерогенних системах . . . . .	110
2.2.1.6 Дослідження кінетики окиснення кумену молекулярним киснем . . . . .	110
2.2.2 Електрохімічний синтез AgNPs . . . . .	110
2.2.3 Синтез моно- та біметалевих нанопорошків нікелю, міді і срібла в гетерогенних системах . . . . .	111
2.2.4 Виділення наночастинок металів в твердий стан . . . . .	111
2.2.5 Методики дослідження форми, розміру і структури металевих наночастинок . . . . .	111
2.2.6 Методики проведення квантово-хімічних розрахунків . . . . .	114
2.2.7. Методика дослідження спектрів поглинання розчинів нікелю .	117
2.2.8 Методика дослідження електрохімічного гідрування-дегідрування нанопорошків на основі нікелю . . . . .	118
2.2.9. Методика приготування електропровідних композицій . . . . .	119
2.2.10. Дослідження електропровідності нанокомпозитів . . . . .	119



2.2.11 Дослідження антимікробних властивостей AgNPs . . . . .	120
2.2.12 Методики проведення трибологічних досліджень [379] . . . . .	121
<b>РОЗДІЛ 3 ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ НАНОЧАСТИНОК МЕТАЛІВ</b>	
<b>В РОЗЧИНАХ ЗА УМОВ ЇХ ГОМОГЕННОЇ НУКЛЕАЦІЇ . . . . .</b>	<b>122</b>
3.1 Синтез AgNPs у розчинах етиленгліколю [413] . . . . .	123
3.1.1 Кінетичні закономірності формування AgNPs в етиленгліколі .	123
3.1.2 Властивості AgNPs, отриманих в етиленгліколі . . . . .	125
3.2 Синтез AgNPs у водних розчинах [414–417] . . . . .	129
3.2.1 Вплив вихідних концентрацій реагентів на кінетичні закономірності формування AgNPs . . . . .	129
3.2.2 Активаційні параметри формування AgNPs у водних розчинах	133
3.2.3 Властивості AgNPs, отриманих у водних розчинах . . . . .	134
3.3 «Зелений» синтез AgNPs [418] . . . . .	139
3.3.1 Вплив умов синтезу на швидкість відновлення Ag <sup>+</sup> рамноліпідом . . . . .	140
3.3.2 Властивості AgNPs, стабілізованих рамноліпідом . . . . .	148
3.3.3 Формальний аналіз кінетики формування AgNPs в розчинах RL . .	151
3.4 Синтез CuNPs у водних розчинах [419] . . . . .	157
3.4.1 Вплив вихідної концентрації Cu <sup>2+</sup> на кінетику формування і властивості CuNPs . . . . .	158
3.4.2 Вплив температури на кінетику формування та властивості CuNPs	163
3.5 Синтез NiNPs у розчинах етиленгліколю [424] . . . . .	166
3.5.1 Вплив початкової концентрації ацетату нікелю на швидкість відновлення Ni <sup>2+</sup> гідразинном . . . . .	166
3.5.2 Властивості наночастинок нікелю, отриманих за різних початкових концентрацій Ni <sup>2+</sup> . . . . .	168
3.5.3 Вплив температури на швидкість відновлення Ni <sup>2+</sup> гідразинном та характеристики отримуваних NiNPs . . . . .	174
3.5.4 Реакції комплексоутворення в розчинах етиленгліколю . . . . .	176
3.6 Висновки до Розділу 3 . . . . .	181

РОЗДІЛ 4 ТЕРМОДИНАМІКА ТА КІНЕТИКА ЗАРОДЖЕННЯ І РОСТУ НАНОЧАСТИНОК МЕТАЛІВ В РОЗЧИНАХ ЗА УМОВ ЇХ ГОМОГЕННОЇ НУКЛЕАЦІЇ . . . . .	185
4.1 Термодинаміка гомогенної нуклеації наночастинок металів . . . . .	185
4.1.1 Формування критичного зародка з точки зору класичної теорії нуклеації [419]. . . . .	186
4.1.2 Молекулярне моделювання утворення кластеру $Ag_4$ як прототип нуклеації наночастинок срібла [437] . . . . .	189
4.1.2.1 Вихідні припущення для проведення квантово-хімічного моделювання процесу нуклеації . . . . .	189
4.1.2.2 Формування $Ag_4$ шляхом асоціації атомів (КТН) . . . . .	191
4.1.2.3 Формування $Ag_4$ шляхом ступеневого приєднання $Ag^+$ з подальшим відновленням кластерів $Ag_n^+$ . . . . .	194
4.2 Кінетика формування наночастинок металів в розчинах . . . . .	197
4.2.1 Аналіз класичного підходу до моделювання кінетики зародження і росту MNPs [443]. . . . .	197
4.2.1.1 Аналіз моделі ЛаМер-а формування колоїдних розчинів . . . . .	198
4.2.1.2 Модифікована модель ЛаМер-а формування наночастинок металів . . . . .	204
4.2.2 Квантово-хімічне моделювання кінетики утворення кластеру $Ag_4$ . . . . .	207
4.2.3 Кінетична модель формування наночастинок металів в розчинах [413, 417, 450, 456-458]. . . . .	212
4.2.3.1 Формальна кінетична модель формування AgNPs в розчинах . . . . .	212
4.2.3.2 Кінетична модель росту AgNPs . . . . .	219
4.3 Висновки до Розділу 4 [459]. . . . .	225
РОЗДІЛ 5 СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК МЕТАЛІВ В РОЗЧИНАХ ЗА УМОВ ГЕТЕРОГЕННОЇ НУКЛЕАЦІЇ . . . . .	229
5.1 Синтез AgNPs в гетерогенних системах . . . . .	229
5.1.1 Синтез AgNPs за присутності центрів кристалізації [460] . . . . .	229
5.1.1.1 Кінетичні закономірності формування AgNPs в присутності ЦКр . . . . .	230

5.1.1.2 Оптичні властивості AgNPs .....	234
5.1.2 Синтез та властивості AgNPs, стабілізованих РБК [461] .....	235
5.2 Синтез NiNPs відновленням Ni(OH) <sub>2</sub> гідрaziном [462, 463] .....	238
5.2.1 Вплив умов синтезу на властивості отримуваних NiNPs .....	238
5.2.2 Кінетика і механізм формування NiNPs за умов їх гетерогенної нуклеації .....	249
5.3. Висновки до Розділу 5 .....	257
<b>РОЗДІЛ 6 СИНТЕЗ БІМЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ</b> .....	<b>259</b>
6.1 Синтез Ni-Co-NPs в розчинах вода/етиленгліколь [471] .....	259
6.1.1 Вплив концентрації реагентів на кінетичні закономірності формування Ni-Co-NPs .....	259
6.1.2 Властивості Ni-Co-NPs .....	262
6.1.3 Аналіз кінетики і механізму формування Ni-Co-NPs .....	266
6.2 Синтез і властивості біметалевих наночастинок Ni-Cu [475] .....	269
6.2.1 Синтез Ni-Cu-NPs .....	269
6.2.2 Властивості Ni-Cu-NPs .....	270
6.3 Синтез біметалевих наноструктур Ni@Ag за методом контактного осадження [478, 479] .....	277
6.3.1 Кінетичні закономірності контактного осадження срібла наночастинками нікелю .....	277
6.3.2 Властивості біметалевих наноструктур Ni@Ag .....	281
6.4 Висновки до Розділу 6 .....	284
<b>РОЗДІЛ 7 ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ КОБАЛЬТУ, НІКЕЛЮ, МІДІ ТА СРІБЛА</b> .....	<b>286</b>
7.1 Наночастинки на основі нікелю як додатки до електродів нікель-метал-гідридних батарей [475, 481, 482] .....	287
7.1.1 Електрохімічне гідрування-дегідрування NiNPs .....	287
7.1.2 Електрохімічне гідрування-дегідрування біметалевих Ni-Cu-NPs ..	292
7.1.3 Електрохімічне гідрування-дегідрування біметалевих Ni-Co-NPs ..	294

7.2 Біметалеві Ni-Co-NPs як каталізатори гідролізу $\text{NaBH}_4$ [471, 496, 497, 501] . . . . .	295
7.2.1 Вплив складу каталізатора на швидкість генерування водню . . . . .	298
7.2.2 Вплив рН на швидкість гідролізу $\text{NaBH}_4$ . . . . .	299
7.2.3 Вплив концентрації $\text{NaBH}_4$ на швидкість виділення водню . . . . .	301
7.2.4 Активаційні параметри гідролізу $\text{NaBH}_4$ за присутності $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$ . .	304
7.3 NiNPs як наповнювачі для електропровідних композицій [512] . . . . .	308
7.4 AgNPs і біметалеві наноструктури Ni@Ag в каталізі рідиннофазового окиснення органічних субстратів [517, 518] . . . . .	313
7.4.1 Вплив моно- і біметалевих наночастинок на швидкість поглинання кисню куменом . . . . .	313
7.4.2. Кінетика ініційованого окиснення кумену в присутності срібних нанокаталізаторів . . . . .	315
7.5 Антимікробна активність AgNPs [418, 522] . . . . .	317
7.6 Наночастинки срібла та міді як антифрикційні добавки до маслильних середовищ . . . . .	321
7.6.1 Вплив AgNPs на трибологічну поведінку пар тертя [523, 524] . .	321
7.6.2 Синтез та властивості комбінованих наноструктурованих модифікаторів тертя [525-529] . . . . .	323
7.7 Висновки до Розділу 7 . . . . .	330
ВИСНОВКИ . . . . .	332
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ . . . . .	335
ДОДАТКИ (Оформлені окремим томом)	

## ПРИЙНЯТІ СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ

- a* – конверсія реакції
- CN – критичний зародок
- EDS – енергодисперсійна X-променева спектроскопія
- FW – схема Фінке-Ватзкі
- HRTEM – трансмісійна електронна мікроскопія високої роздільної здатності
- JMAK – рівняння Джонсона-Мела-Аврамі-Колмогорова
- IP – потенціал іонізації
- Na<sub>3</sub>Cit – цитрат натрію
- NaPA – натрієва сіль поліакрилової кислоти
- NPs – наночастинки
- O.D. – оптична густина розчину
- PSD – розподіл частинок за розміром
- PVP – полівінілпіролідон
- RMS – середньо-квадратичне відхилення (Root Mean Square)
- SAXS – малокутове розсіювання X-променів
- SEM – сканувальна електронна мікроскопія
- t<sub>ind</sub>* – тривалість індукційного періоду
- TEM – трансмісійна електронна мікроскопія
- XRD – дифракція X-променів
- ГТКБ – рівняння Гіббса-Толмена-Кеніга-Баффа
- КТН – класична теорія нуклеації
- МБК – мінімальна бактерицидна концентрація
- МІК – мінімальна інгібуюча концентрація
- ПАР – поверхнево-активна речовина
- ППР – поверхневий плазмонний резонанс
- РБК – рамноліпідний біокомплекс
- РЛ – рамноліпід
- ЦКр – центри кристалізації

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Нанохімія є одним з найбільш перспективних напрямків сучасних наукових досліджень, завдяки якому спостерігається стрімкий розвиток технологій на межі XX і XXI століть. Термін “нанохімія” не є “канонізованим”, однак багато дослідників вважають її самостійним науковим напрямком, оскільки перелік об’єктів дослідження нанохімії є доволі широким, а зацікавленість дослідників до них з кожним роком зростає. На особливу увагу заслуговують дослідження, які присвячені розробці контрольованих методів синтезу металевих наночастинок і наносистем на їх основі, які володіють низкою унікальних властивостей, зокрема оптичними, каталітичними, антимікробними, магнітними, тощо, що робить їх особливо перспективними матеріалами для використання в різних галузях науки і техніки. Серед великого різноманіття способів отримання металевих наноструктур варто виокремити так звані конденсаційні, або «*bottom-up*», методи синтезу наночастинок в рідких (водних та / або органічних) гомогенних чи гетерогенних середовищах, які базуються на реакціях хімічного відновлення іонів металів. Такий підхід має низку переваг над диспергаційними методами отримання наноматеріалів, оскільки укладання «будівельних блоків» є дещо більш контрольованим ніж процеси деструкції в об’ємі масивного матеріалу. Використання ж конденсаційних методів синтезу підвищує імовірність отримання металевих наночастинок з прогнозованим складом, формою, розміром та розподілом частинок за розміром, оскільки такі характеристики здебільшого визначають сукупність фізико-хімічних властивостей наносистем. При цьому, слід зазначити, що формування наночастинок металів в розчинах є динамічним процесом, який супроводжується зміною концентрацій прекурсорів, фазового складу реакційної системи, локальними флуктуаціями температури, тощо, а тому більшість відомих особливостей формування металевих наночастинок є емпіричними і характерними лише для окремих методик синтезу та реакційних систем. Зокрема, критичний аналіз результатів досліджень, виконаних

впродовж останніх десятиліть показав, що незважаючи на великий масив літературних даних, які присвячені дослідженню властивостей, використанню і розробці методів синтезу металевих наночастинок, вплив кінетичних і термодинамічних закономірностей їхнього формування на характеристики утворюваних частинок вивчений недостатньо. Наприклад, навіть для таких широко досліджених систем як наночастинки благородних металів чітко не параметризовані залежності між кінетичними параметрами процесу і розміром отримуваних частинок. Відповідно, така неузгодженість в інтерпретації теоретичних і експериментальних даних значно ускладнює і здорожує розробку контрольованих методів синтезу металевих наночастинок, що, в свою чергу, сповільнює широке впровадження нанотехнологій в промислове виробництво. Тому вивчення кінетичних і термодинамічних закономірностей формування наночастинок металів в розчинах є актуальним для створення фізико-хімічних основ дизайну нанорозмірних матеріалів як з фундаментальної, так і з прикладної точок зору.

**Зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконана у Відділенні фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України в рамках наукових напрямків установи “Дослідження направлених процесів формування наноматеріалів та нових функціональних наносистем”, “Дослідження радикальної полімеризації в гетерогенних системах, реакційної здатності та будови полімерних міжфазних шарів, створення нових композиційних матеріалів”. Одержані результати досліджень за темою дисертаційної роботи увійшли до звітів 6-ти держбюджетних та 10-ти госпдоговірних тем і грантів, керівником яких був дисертант, а саме: “Розробка методів синтезу поліметалевих наноструктур на основі d-елементів для електропровідних композицій та каталітичних наносистем” (№ держреєстрації 0120U002090); “Розробка наукових основ синтезу поліфункціональних нанорозмірних структур на основі нікелю міді і срібла” (№ держреєстрації 0120U002031); «Розробка кінетично контрольованих методів синтезу біметалевих

наночастинок Ni–Me (Me = Ag, Cu) як наповнювачів для електропровідних композицій» (№ держреєстрації 0117U004289); «Розробка методик гетерофазного синтезу біметалевих наносплавів на основі срібла і міді для електропровідних полімерних композицій» (№ держреєстрації 0115U001072); «Контрольований синтез наночастинок міді та срібла як наповнювачів для електропровідних композитних матеріалів» (№ держреєстрації 0113U001391); «Розробка нових металоплакуючих додатків на основі наночастинок міді та срібла для захисту металів від трибокорозії» (№ держреєстрації 0111U001099); «Оптимізація методів синтезу та складу нанорозмірних органо–неорганічних пігментних композицій» (№ № держреєстрації 0110U005668; 0111U004363; 0112U002796; 0113U000755; 0114U000833; роботи виконувалися в рамках Державної цільової науково–технічної програми «*Нанотехнології та наноматеріали*» на 2010–2014 роки», затвердженої Постановою КМУ № 1231 від 28. 10. 2009 р.); «Розробка хімічних методів отримання антифрикційних додатків на основі дисперсних частинок металів» (№ № держреєстрації 0110U005668; 0111U004363; 0112U002796; 2013–2015 р. р.; роботи виконувалися в рамках Цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин» («*Ресурс*»)).

Частина результатів досліджень за темою дисертаційної роботи отримана під час реалізації проекту від Державного фонду фундаментальних досліджень № 20440 «Синергічні органокаталітичні системи «N–гідроксіміди–металічні наночастинок» в окисненні органічних субстратів молекулярним киснем» (№ держреєстрації 0116U007290), у виконанні якого дисертант приймав безпосередню участь як відповідальний виконавець, а також під час виконання договору «Встановлення механізму, розроблення кінетичної моделі електрохімічного синтезу наночастинок срібла та концепції їх дизайну» (№ держреєстрації 0120U105247), керівником якого був дисертант в рамках реалізації проекту № 165/02.2020 «Дизайн поліфункціональних наноструктурованих моно– та біметалів з електрокаталітичними й антимікробними властивостями» від Національного фонду досліджень України.



**Мета і завдання дослідження.** Метою дисертаційної роботи є розвиток наукових основ контрольованого синтезу наночастинок металів в розчинах за умов їх гомогенної та гетерогенної нуклеації шляхом встановлення кінетичних закономірностей перебігу реакцій, що супроводжують процес хімічного відновлення іонів металів та визначають взаємозв'язок між умовами синтезу та структурою отримуваних наноматеріалів.

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні завдання:

- проаналізувати та узагальнити результати наукових досліджень з класичних та сучасних підходів до опису механізмів зародження та росту нової фази в процесі синтезу наночастинок металів за умов їх гомогенної та гетерогенної нуклеації;

- дослідити вплив умов перебігу реакції відновлення іонів срібла, міді та нікелю у воді та етиленгліколі на кінетичні параметри формування металевих наночастинок (зародження і росту нової фази) за умов їхньої гомогенної нуклеації, а також на характеристики отримуваних наночастинок;

- провести теоретичний аналіз термодинаміки та кінетики зародження і росту наночастинок металів в розчинах та з використанням постулатів класичної теорії нуклеації розрахувати розміри критичних зародків срібла, міді та нікелю;

- запропонувати механізм та кінетичну модель процесу формування наночастинок металів за умов їх гомогенної нуклеації;

- вивчити кінетичні особливості формування наночастинок срібла і нікелю за умов їхньої гетерогенної нуклеації; запропонувати схему формування наночастинок металів в гетерогенних системах;

- дослідити особливості синтезу біметалевих наноструктур Ni–Co, Ni–Cu і Ni–Ag за методами співосадження та гальванічного заміщення; вивчити вплив умов синтезу на властивості отримуваних біметалевих наносистем, а також запропонувати кінетичну модель цементації срібла наночастинками нікелю;

- дослідити електрохімічні, каталітичні та антимікробні властивості отриманих наноматеріалів, а також можливість їх практичного застосування як

наповнювачів для приготування електропровідних композиційних матеріалів і додатків до мастильних середовищ.

*Об'єкти досліджень* – механізми формування наночастинок металів в гомогенних та гетерогенних середовищах.

*Предмет дослідження* – кінетичні і термодинамічні закономірності процесів зародження і росту наночастинок металів в розчинах.

*Методи дослідження* – методи проведення кінетичних досліджень (пряма потенціометрія, фотоколориметрія, турбідиметрія, волюмометрія); методи дослідження характеристик отриманих наноматеріалів (спектроскопія UV / vis діапазону; метод порошкової дифракції X-променів (XRD); метод малокутового розсіювання X-променів (SAXS); метод сканівної електронної мікроскопії (SEM) та енергодисперсійної X-променевої спектроскопії (EDS); метод трансмісійної електронної мікроскопії високої роздільної здатності (TEM, HRTEM); метод низькотемпературної адсорбції інертного газу; метод вібраційної магнітометрії); методики приготування полімер-неорганічних електропровідних композицій; методики дослідження антимікробної активності золів металів; методики проведення трибологічних досліджень. Для розрахунку термодинамічних параметрів елементарних стадій формування нанокластерів срібла використаний метод квантово-хімічних розрахунків (DFT), а також базисного набору.

**Наукова новизна одержаних результатів.** У роботі розвинуто науковий напрям моделювання кінетики та механізмів формування моно– і біметалевих наноструктур хімічними «*bottom-up*» методами на основі проведеного вперше комплексного дослідження кінетичних і термодинамічних закономірностей формування наночастинок срібла, міді, кобальту і нікелю у воді та розчинах еталангліколю.

Розроблена кінетична модель формування наночастинок металів за умов їх гомогенної нуклеації, яка враховує стадію утворення критичних зародків і на її основі виведені рівняння для розрахунку концентрації утворюваних частинок

та їх розміру за значеннями спостережуваних констант швидкостей зародження і росту.

Запропонована кінетична модель для опису росту наночастинок срібла, яка враховує зміну концентрацій всіх реагентів і збільшення загальної площі поверхні–каталізатора під час процесу. Така модель розширює і доповнює сучасні уявлення про механізм автокаталітичного гетерогенного росту наночастинок металів від поверхні. Розраховані ефективні константи швидкості автокаталітичного росту наночастинок срібла у водних розчинах.

На прикладі взаємодії іонів срібла з гідрaziном методами квантової хімії вперше підтверджена гіпотеза про ступеневий механізм формування критичних зародків наночастинок металів. На основі порівняння результатів кінетичних досліджень і електронної мікроскопії вперше розраховано кількість атомів в критичних зародках срібла, міді та нікелю.

Запропонована псевдогомогенна кінетична модель процесу формування наночастинок срібла в присутності центрів кристалізації.

Запропонований хімізм перетворень прекурсорів та визначені активаційні параметри зародження та росту нової фази на основі вперше проведеного комплексного дослідження впливу умов синтезу на закономірності формування і властивості отримуваних наночастинок нікелю в розчинах вода / етиленгліколь за реакцією відновлення  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  гідрaziном. Встановлені активаційні параметри зародження і росту нової фази. Показано, що лімітуючою стадією утворення критичного зародка є хімічний процес відновлення іонів нікелю; запропонована схема елементарних хімічних перетворень, які відбуваються в реакційній суміші.

Вивчений вплив співвідношення концентрацій прекурсорів на склад та морфологічні характеристики отримуваних біметалевих нанопорошків Ni–Co і Ni–Cu, на основі чого оптимізовані методи їх масштабованого синтезу.

Вперше запропонована кінетична модель цементації срібла наночастинками нікелю на основі досліджених особливостей такого процесу.

**Практичне значення одержаних результатів.** Запропоновані кінетичні моделі та виведені на їхній основі рівняння для розрахунку кінетичних параметрів окремих стадій зародження і росту наночастинок срібла, міді та нікелю є науковою основою для розробки нових методів контрольованого синтезу колоїдних частинок заданого розміру, що дозволяє отримувати нові матеріали з прогнозованими властивостями. Біметалеві наночастинки на основі Co, Ni і Cu можуть бути використані як електропровідні добавки для приготування негативних електродів Ni-MH батарей, що володіють власною розрядною ємністю, а також як каталізatori в процесах генерування водню гідролізом лужних розчинів  $\text{NaBH}_4$ . Отримані наночастинки нікелю можуть бути використані як металевий наповнювач з низьким порогом перколяції для електропровідних композицій, а також як прекурсор для синтезу магнітосепарабельних каталізаторів в процесах окиснення органічної сировини молекулярним киснем, в якому каталітична активність срібла органічно поєднується з феромагнетизмом нікелю. Синтезовані розчини AgNPs, стабілізовані рамноліпідом, можуть знайти використання як компонент бактерицидних препаратів. Частина результатів дисертаційної роботи впроваджена в навчальний процес і знайшли відображення в лабораторному практикумі у вигляді комплексних лабораторних робіт для студентів V курсу хімічного факультету освітньо-кваліфікаційного рівня «Магістр» з дисципліни вільного вибору «Наноструктури» кафедри фізичної і колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка. Біметалеві наночастинки Ag-Cu в поєднанні з фосфатами цинку та магнію можуть бути використані як добавки до мастильних матеріалів для зниження трибокорозійного зношування вузлів механізмів, які працюють в агресивних середовищах. Про практичну цінність таких результатів роботи свідчать “Акт дослідно-промислової перевірки ефективності нанорозмірних композиційних добавок до мастильних матеріалів для вузлів тертя шарошкочових бурових доліт” та отримані патенти на корисні моделі № 78529, № 85539, № 132978, № 142652, № 147084.

**Особистий внесок здобувача** полягає у виборі наукового напрямку досліджень, самостійному плануванні та виконанні основної експериментальної частини роботи. Вибір, обґрунтування об'єктів та методів досліджень, а також розробку та апробацію підходів, що відповідають поставленим завданням дослідження, здійснено автором самостійно. Дисертант особисто приймав участь у виконанні, обробці та інтерпретації отриманих результатів досліджень, виборі напрямків їхньої практичної реалізації. Обговорення отриманого масиву експериментальних даних та формулювання основних висновків дисертаційної роботи проводилися автором спільно з науковим консультантом чл.-кор. НАН України, д. х. н., проф. І. Ю. Завалієм. Обговорення окремих положень кінетичних моделей формування наночастинок в розчинах проводилися автором спільно з д. х. н., доцентом Ю. Г. Медведєвських та к. х. н., ст. досл. Л. І. Базиляк. Частина експериментальних даних була отримана спільно з співробітниками наукової групи, очолюваної автором – к. х. н., ст. досл. Л. І. Базиляк, к. х. н., м. н. с. О. М. Гриндою, м. н. с. О. І. Побігун–Галайською, інж. В. В. Дожджаник та інж. Я. В. Пілюком. Частина досліджень та аналіз отриманих зразків з використанням трансмісійної електронної мікроскопії високої роздільної здатності проводилися спільно з к. х. н., н. с. І. С. Антонишин та д-ром Паулем Сімоном (Інститут хімічної фізики твердих тіл Товариства Макса Планка м. Дрезден, Німеччина). Дослідження властивостей металевих нанопорошків за методами порошкової дифракції та малокутового розсіювання X-променів проводилися на базі кристалографічного центру Університету Меріленду (Коледж-Парк, США) разом з д. х. н., проф. П. Ю. Завалієм. Дослідження морфології та елементного складу зразків з використанням сканувальної електронної мікроскопії та енерго-дисперсійного аналізу проводилися здобувачем разом з д.т.н., завідувачем відділу фізико-хімічних методів зміцнення та захисту металів С. А. Корнієм (Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, м. Львів, Україна). Аналіз результатів дослідження малокутового рентгенівського розсіювання нікелевих нанопорошків проводилися разом з провідним спеціалістом кафедри фізики

металів Львівського національного університету ім. І. Франка к. ф.-м. н. Ю. О. Куликом. Дослідження магнітних властивостей наночастинок нікелю проводилися на базі Французького національного центру наукових досліджень за сприяння д-ра Валері Поль-Бонкур. Дослідження особливостей електрохімічного синтезу наночастинок срібла в розчинах проводилися автором разом з д. х. н., проф., професором кафедри технології неорганічних речовин НУ “Львівська політехніка” О. І. Кунтим. Квантово-хімічні розрахунки проводилися разом з к.х.н., доцентом М. А. Туровським. Дослідження електрохімічних властивостей нанопорошків проводилися разом з к.х.н., с.н.с. Ю. В. Вербовицьким та аспірантом Х. І. Влад. Дослідження кінетики гідролізу  $\text{NaNH}_4$  проводилися разом з к.х.н., н.с. В. В. Березовцем. Обговорення результатів дослідження каталітичної активності AgNPs проводилися разом з д.х.н., проф. Й. О. Опейдою. Дослідження антимікробної активності AgNPs проводилися разом з д.т.н., проф. О. В. Карпенко. Трибологічні дослідження спряжених пар тертя за присутності наноструктурованих додатків проводилися за сприяння чл.-кор. НАН України, д.т.н., проф. В.І. Похмурського разом з д.т.н. В.А. Винаром та д.т.н. М.М. Студентом.

**Апробація результатів дисертації.** Основні положення і результати дисертації були представлені, обговорені та опубліковані в матеріалах міжнародних і вітчизняних конференцій: “Львівські хімічні читання” (Львів, 2011, 2013, 2015, 2017, 2019, 2021); International Conference “Nanotechnology & Nanomaterials” (Івано-Франківськ, 2013; Львів, 2014, 2016, 2019, 2020, 2021; Чернівці, 2017; Київ, 2018); International Conference “Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems” (Ivano-Frankivsk, 2013, 2017, 2019); International Conference “Nanomaterials: Applications & Properties” (Алушта, 2013; Одеса, 2018, 2021); XX International Conference on Physics and Chemistry of Solid (Львів, 2015); XV Українсько–Польський симпозиум “Теоретичні та експериментальні дослідження міжфазних явищ та їх технологічні застосування” (Львів, 2016); Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю “Хімічні проблеми сьогодення” (Вінниця, 2016);

Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, physics and technology of surface” (Київ, 2017); Symposium “Modern Problems of Nanocatalysis NANOCAT–2017” (Київ, 2017); Polish–Ukrainian conference “Polymers of special applications” (Radom, 2012; Івано-Франківськ, 2014); Міжнародна наукова конференція “Сучасні проблеми фізичної хімії” (Донецьк, 2013); Всеукраїнська науково-практична конференція “Сучасні хімічні технології: екологічність, інновації, ефективність” (Херсон, 2017); VIII Український з’їзд з електрохімії (Львів, 2018); VI Науково–практичний семінар студентів, аспірантів і молодих вчених “Прикладні аспекти електрохімічного аналізу” (Львів, 2018); II Міжнародна наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених “Хімічні проблеми сьогодення. ХПС–2019” (Львів, 2019); XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Львів, 2019); 6th International conference “HighMathTech–2019” (Київ, 2019); 1–st International Research and Practice Conference “Nanoobjects & Nanostructuring (N&N–2020)” (Львів, 2020).

**Публікації.** Основні положення дисертації опубліковано в 9 розділах монографій (3 з них індексуються НБД Scopus), 27 статтях у наукових фахових вітчизняних та зарубіжних виданнях, 16 з яких індексуються НБД Scopus, тезах 50 доповідей на міжнародних та українських наукових конференціях; отримано 5 патентів України на корисну модель.

**Структура і обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається з вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел з 529 найменувань та 10 додатків (90 стор.). Зміст основної частини викладений на 394 сторінках друкованого тексту, містить 60 таблиць, 166 рисунків. Обсяг, що займають анотація та список використаних джерел літератури – 100 сторінок.

## РОЗДІЛ 1. НАНОЧАСТИНКИ МЕТАЛІВ. СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ, ЗАСТОСУВАННЯ (огляд літератури)

Вважається [1, 2], що термін «наночастинка» (*nanoparticle*) для визначення об'єктів розміром одиниці і десятки мільйонних часток міліметра вперше був використаний лауреатом Нобелівської премії з хімії (1925), винахідником імерсійного ультрамікроскопа професором Ріхардом Адольфом Зігмонді (*Richard Adolf Zsigmondy*) ще на початку ХХ сторіччя. Водночас, різке зростання кількості публікацій, які присвячені дослідженню нанорозмірних об'єктів, почалося лише на межі ХХ і ХХІ століть (Рис. 1.1) завдяки стрімкому розвитку сучасних інструментальних фізико-хімічних методів досліджень.

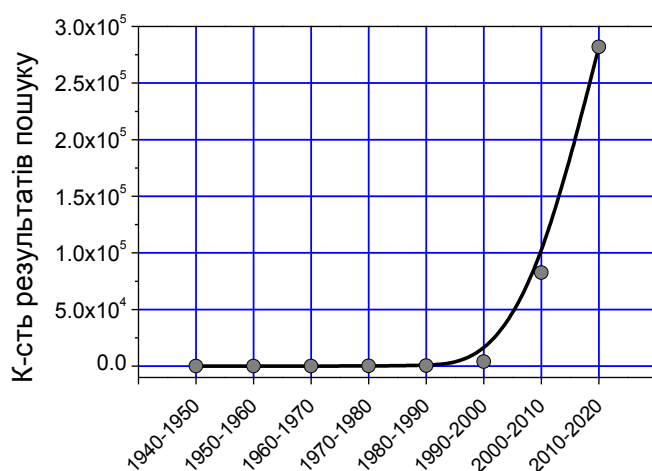


Рис. 1.1. Кількість результатів пошуку за ключовими словами «metal nanoparticles» в системі *Google Scholar*

Серед великої різноманітності відомих наноматеріалів особливу увагу привертають металеві наноструктури [3], оскільки завдяки розмірному ефекту відомі речовини проявляють нові, унікальні властивості [4], зокрема оптичні [5–8], каталітичні [9–12], магнітні [13–15] тощо. Тому на даний час наночастинки (NPs) металів широко використовують для виготовлення сенсорних систем [16, 17], конструкційної кераміки і сорбентів [18–22], у медицині й фармакології для діагностики й лікування інфекційних та онкологічних захворювань [23–25], для отримання матеріалів з



бактерицидними властивостями [26], у сільському господарстві для препаратів захисту і росту рослин та тварин тощо [27–30].

Зважаючи на таке широке застосування металевих NPs в різноманітних галузях науки і техніки, на даний час розроблено величезну кількість способів їх отримання. Загалом такі методи можна поділити на дві групи – «*top-down*» та «*bottom-up*» (або конденсаційні методи) [31, 32]. Методи «*top-down*» (або диспергаційні методи) базуються на подрібненні великих об'єктів до нанорозміру.

Диспергаційні способи отримання наноматеріалів представлені широким спектром методів, зокрема механічний [33] чи електрохімічний [34] помел, вибух [35] та електровибух [36, 37], дуговий розряд в розчині [38], випаровування/конденсація металів [39], спрей-піроліз [40, 41] тощо.

Конденсаційна група методів передбачає отримання наноструктур з'єднанням і укладанням атомів один на один, що й спричиняє виникнення нанокристалів, тобто підходи «*bottom-up*» можна розглядати як укладання будівельних блоків.

Одним з недоліків «*top-down*» методів є формування полідисперсних порошків, які вимагають фракціонування для їх подальшого використання, а тому використання підходів «*bottom-up*» є більш вигідним з точки зору контрольованого отримання наноструктур з мінімальною кількістю дефектів та прогнозованими характеристиками [42].

З точки зору історичної ретроспективи цілком логічним виглядає факт, що надзвичайно велика кількість публікацій присвячена синтезу і дослідженню наночастинок благородних металів, зокрема золота, адже вперше унікальні оптичні характеристики колоїдного золота були виявлені Майклом Фарадеєм (*Michael Faraday*) в середині XIX-го століття [43]. Однак висока вартість наночастинок золота та інших благородних металів обмежує їх широке практичне використання. Тому, паралельно з розвитком сучасних інструментальних методів досліджень, увага науковців поступово зосереджується на інших металах, зокрема d-елементах, серед яких окремо

потрібно відзначити срібло, мідь та нікель. Спектр можливих сфер застосування наносистем на основі таких елементів є надзвичайно високим, а їх експлуатаційні властивості в окремих випадках є кращими від властивостей наночастинок золота. Зокрема, AgNPs володіють унікальною здатністю підсилення сигналу у флуоресцентній та раманівській спектроскопії [44–46], CuNPs можуть бути використані як каталізатори при переробці біомаси [47], NiNPs характеризуються унікальними магнітними властивостями та доброю електропровідністю [48–50], а також високою каталітичною активністю в процесах за участю водню [51, 52] тощо. Тому дослідження нових можливих шляхів синтезу таких наносистем, а також вивчення їх властивостей і перспективних галузей застосування є актуальною задачею.

Серед величезного масиву літературних даних, в яких розглядаються методи синтезу, властивості та застосування металевих наночастинок, окремо необхідно відмітити роботи, присвячені дослідженню механізмів формування наносистем, зокрема за умов їх гомогенної нуклеації. Здебільшого механізми формування наночастинок металів досліджуються на прикладі благородних металів, наприклад золота [53–56], срібла [57–59], платини [60, 61], паладію [62, 63] чи іридію [64, 55]. Це спричинено, по перше, високими значеннями окисно-відновного потенціалу благородних металів, що дозволяє використовувати широкий спектр відновників для отримання відповідних наночастинок, а також високою стабільністю отримуваних наночастинок благородних металів. Водночас, незважаючи на те, що процеси утворення колоїдних (або нано) частинок металів вивчаються впродовж тривалого терміну – однією з перших публікацій на цю тему зазвичай вважається [66] стаття [53] професора Туркевича (*Turkevich*, 1951) – на даний час серед дослідників немає одностайної думки щодо механізмів формування таких наносистем загалом, а також механізмів окремих стадій процесу.

Тому метою даного розділу є (1) огляд основних способів отримання наночастинок металів, зокрема нікелю, срібла і міді за методами «*bottom-up*», (2) аналіз класичних і сучасних підходів до опису процесів зародження і росту

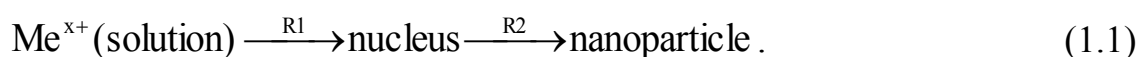
наночастинок металів, а також (3) аналіз перспектив можливого практичного використання моно та біметалевих наноструктур на основі нікелю, срібла і міді.

1.1 Особливості формування наночастинок металів за умов їх гомогенної нуклеації

Загалом способи отримання наночастинок металів в конденсованих середовищах (розчинах) можна умовно розділити за фазовим складом вихідної реакційної суміші, тобто отримання наночастинок металів за умов їх гомогенної та гетерогенної нуклеації. В першому випадку вихідна суміш є однофазною і є розчином, який зазвичай містить іони металу (чи розчинні комплексні сполуки), стабілізатор та відновник. У випадку синтезу наночастинок за умов їх гетерогенної нуклеації вихідна суміш зазвичай є двофазною і містить неоднорідності, які відіграють роль центрів кристалізації. Роль таких неоднорідностей можуть відігравати як прекурсори утворення наночастинок (наприклад оксиди чи гідроксиди металів), так і додатково введені центри кристалізації (наприклад попередньо синтезовані наночастинки для отримання наноструктур типу «*core-shell*» тощо). Кожен із таких способів отримання металевих наночастинок має свої переваги і недоліки, які коротко будуть розглянуті нижче.

1.1.1 Основні методи синтезу наночастинок металів в розчинах [113, 122, 123, 130, 131]

Методи синтезу металевих наночастинок за умов їх гомогенної нуклеації найбільш широко описана в літературі і загалом такі процеси можна проілюструвати наступною схемою:



В даній схемі як R1 позначено процес утворення зародків наночастинок (нової фази), а як R2 – процес їх росту. Рушійною силою реакцій, які

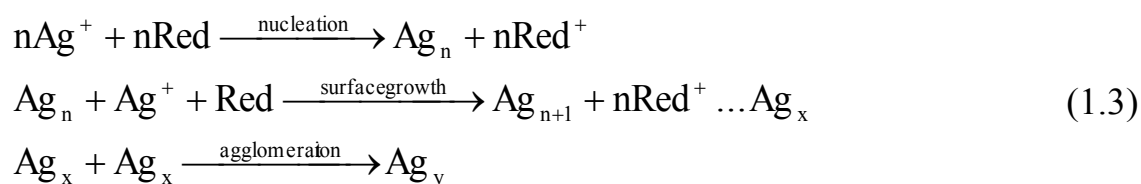
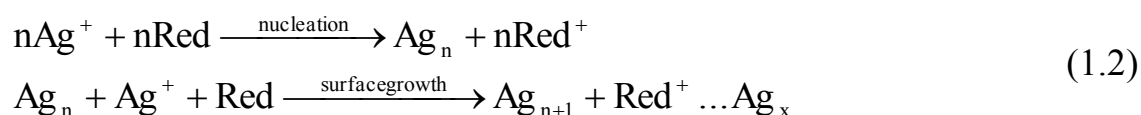
відбуваються в системі, можуть бути будь-які фактори, які спричиняють відновлення іонів металу, серед яких найбільш широко використовуються різноманітні хімічні відновники [67–69] і/або температура – тобто розклад органічних металокомплексів при нагріванні розчину [70–72]. З наведеної схеми (1.1) можна зробити висновок, що основними чинниками, які визначають характеристики отримуваних наночастинок металів, є концентрації прекурсорів і стабілізаторів, а також кінетичні і термодинамічні параметри бруто-процесів R1 і R2.

### *Синтез наночастинок срібла*

Для синтезу AgNPs відома надзвичайно велика кількість методів – пошук з в системі «*Google Scholar*» за ключовими словами «*silver nanoparticles*» видає 1 600 000 результатів, з них понад 30 000 лише за 2022 рік.

Найчастіше AgNPs отримують у водних розчинах відновленням розчинних солей срібла неорганічними (наприклад  $H_2$  [73, 74],  $N_2H_4$  [75, 76],  $NaBH_4$  [77–81]) або органічними (лимонна чи аскорбінова кислоти [82, 83], цукри [84] тощо) відновниками в присутності стабілізаторів (цетилтриметиламоній бромід [85], полівінілпіролідон (PVP) [86], полівініловий спирт [87], натрієва сіль поліакрилової кислоти (NaPA) [88–90] тощо).

Загалом процес формування AgNPs (а також металів загалом) в розчинах за умов їх гомогенної нуклеації можна представити схемами:



В обох випадках першим етапом процесу є відновлення іонів срібла та утворення деяких стабілізованих кластерів срібла, які далі взаємодіють з

наявними в розчині іонами  $\text{Ag}^+$  та відновником; утворені в результаті реакції атоми срібла залишаються на поверхні частинок, тобто відбувається ріст AgNPs. У випадку (1.2) концентрація стабілізатора є достатньою для запобігання агломерації частинок і, таким чином, збільшення розмірів AgNPs відбувається лише завдяки росту частинки від поверхні. За такого механізму формування AgNPs отримувані колоїдні розчини характеризуються високою стабільністю в часі, невеликим розміром наночастинок, а також вузьким розподілом частинок за розміром (PSD) [91]. У випадку схеми (1.3) концентрація стабілізатора є недостатньою для того, щоб запобігти агрегації частинок, що, відповідно, призводить до отримання нестабільних колоїдів з частинками більшого діаметру та широким PSD [92]. Додатково варто зазначити, що при формуванні наночастинок за механізмом (1.2), PSD отримуваних частинок описується нормальним розподілом, а у випадку (1.3) – лог-нормальним [92].

Окремо необхідно відмітити підгрупу методів синтезу AgNPs за умов їх гомогенної нуклеації з використанням поліфункціональних відновників, тобто таких, які виступають в ролі відновника і стабілізатора одночасно, що дозволяє виключити з реакційного середовища додаткові інгредієнти – відновники, які є часто токсичними та можуть адсорбуватися на поверхні наночастинок і призводити до забруднення кінцевого продукту. Така підгрупа методів в літературі називається «зеленим синтезом» («*green synthesis*») наночастинок і на даний час активно досліджується [93]. Найвідомішим відновником при отриманні наночастинок за таким способом є цитрат-аніон, який був вперше використаний Туркевичем для отримання колоїдного золота [53], а в праці [94] цитрат-аніони використали як відновник іонів срібла. На даний час як відновники для «зеленого синтезу» AgNPs активно тестуються різноманітні речовини біологічного походження, зокрема екстракти рослин [95–99] (наприклад, екстрактів чистотілу (*Chelidonii herba*) та материнки (*Origanii herba*) [100]), а також біогенні поверхнево-активні речовини – супернатанти, отримані після культивування бактерій [101–105] чи грибів [106, 107].

Використання таких речовин природного походження значно знижує токсичність колоїдних розчинів срібла, а також в окремих випадках підвищує біологічну сумісність AgNPs [108, 109] та/або їх антимікробні властивості [110–112].

До «зелених» способів отримання AgNPs можна також віднести окремі електрохімічні методи. Наприклад, використання мікроплазмового (контактний тліючий розряд у водних розчинах) методу синтезу AgNPs дозволяє уникнути використання відновника, в ролі якого виступають гідратовані електрони [113–121], а використання «жертвовного» срібного аноду під час електролізу [122–129] дозволяє уникнути використання як солей срібла, так і відновника, тобто утворений в результаті процесу продукт не містить жодних нецільових домішок.

Досить цікавим та перспективним з точки зору інтенсифікації процесу формування AgNPs є використання ультразвуку як промотуючого чинника, за дії якого в розчині можуть формуватися вільні радикали, які можуть відігравати роль відновника для іонів срібла. Окремо варто відмітити комбінований спосіб синтезу металевих наночастинок – гальванічне заміщення в полі ультразвуку. В цій методиці ультразвук відіграє подвійну роль, а саме, під ультразвук забезпечує абляцію наночастинок з поверхні та пригнічує пасивацію жертвовного металу [130, 131].

Таким чином, необхідно відмітити, що незважаючи на тривалу історію вивчення AgNPs, кількість публікацій на цю тему постійно зростає, а тому такі дослідження є актуальними.

### *Синтез наночастинок міді*

Зважаючи на те, що мідь і срібло належать до однієї групи періодичної системи (підгрупа міді), то хімічні властивості цих елементів є схожими і тому для синтезу CuNPs зазвичай використовують аналогічні відновники (NaBH<sub>4</sub> [132], N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> [133], аскорбінову кислоту [134, 135], NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> [136], глюкозу [137] тощо), як і при синтезі AgNPs. Однак методологічні особливості синтезу CuNPs дещо відрізняються від таких для AgNPs. Зокрема, через нижчий електродний

потенціал міді порівняно із сріблом, швидкість реакції є нижчою [138], а для повного відновлення  $\text{Cu}^{2+}$  до  $\text{Cu}^0$  необхідно використовувати високі концентрації відновників [139]. Також необхідно враховувати, що незважаючи на досить високу корозійну тривкість міді завдяки формуванню на її поверхні пасивуючого шару  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , товщина такої захисної плівки може досягати кількох мікрон. Тому, на відміну від золота та срібла, використовуваний стабілізатор повинен не лише запобігати коагуляції CuNPs, а й захищати їх від окиснення.

Стабілізаторами при синтезі CuNPs можуть бути як високомолекулярні полімери з функціональними групами (PVP [136, 140], NaPA [141, 142], поліетиленгліколь [143]), так і низькомолекулярні поверхнево-активні речовини (додецилсульфат натрію [144, 145], цетилтриметиламонію бромід [146]) або органічні аденди (аскорбінова кислота [147], трилон-Б [148]).

Аналогічно до AgNPs, на даний час великий пласт літератури присвячений дослідженню методів «зеленого синтезу» CuNPs. Для отримання колоїдних розчинів міді, як і у випадку срібла, для відновлення  $\text{Cu}^{2+}$  використовують надзвичайно широкий спектр різноманітних рослинних екстрактів [149–152] та біогенних речовин, зокрема екстракти дріжджів [153], хітозан [154], циклодекстрини [155] тощо.

Наведений перелік можливих способів отримання CuNPs є далеко не повним і відображає лише найбільш апробовані методики, оскільки кількість публікацій, присвячених вивченню як власне CuNPs, так і колоїдних розчинів міді або нанокомпозитних матеріалів на її основі постійно зростає.

### *Синтез наночастинок нікелю*

Для синтезу наночастинок нікелю (NiNPs) розроблено низку хімічних методів, найбільш перспективними серед яких є методи, які ґрунтуються на реакції відновлення йонів  $\text{Ni}^{2+}$  до металевого нікелю. Як прекурсори використовуються як неорганічні солі нікелю, зокрема хлорид [156, 157], сульфат [158–160], нітрат [161, 162], так і органічні солі та комплексні сполуки

– ацетат нікелю [163], нікелоцен (біс(циклопентадієніл)нікелю) [164, 165], ацетилацетонат нікелю [166–168], тощо. Відновники також представлені широким спектром речовин: гідразин та сульфат гідразину [157, 169], борогідрид натрію [170], трифенілфосфін [171], гіпофосфіт натрію [172, 173], натрій формальдегід сульфоксилат [174], а також природні речовини [175]. Реакцію відновлення  $Ni^{2+}$  проводять в різних розчинниках та їх сумішах: етанолі [176], метанолі [162], пропіленгліколі [172], етиленгліколі [177], воді [178], діетиленгліколі, бутиленгліколі [179] тощо. Як стабілізатори використовують полівінілпіролідон [180, 181], поліакрилова кислота [182], триоктилфосфін оксид [167], гексадециламін [167, 183] та багато інших.

Серед такого великого різноманіття комбінацій прекурсорів і способів на особливу увагу метод отримання NiNPs, який ґрунтується на реакції відновлення  $Ni^{2+}$  гідрaziном. Такий метод є простий в апаратурному забезпеченні, використовувані прекурсор та розчинники є доступними і дешевими, а регулюванням умов синтезу можна отримати частинки різної форми і розміру. Зокрема, значний вплив на характеристики отримуваних NiNPs має співвідношення нікель/гідразин і температура перебігу реакції – чим вища кількість гідразину відносно  $Ni^{2+}$  і температура, тим менший діаметр частинок [70, 178].

Водночас, незважаючи на великий доробок, який представлений в літературі, кількість комбінацій прекурсорів, стабілізаторів і способів синтезу відкриває широке поле діяльності в області розробки нових методів отримання наночастинок нікелю.

### 1.1.2 Кінетика і термодинаміка формування наночастинок металів за умов їх гомогенної нуклеації

Як наголошувалося вище, (п. 1.1.1), одними з визначальних чинників, які визначають характеристики отримуваних NPs, є кінетичні і термодинамічні параметри процесів зародження і росту нової фази. На даний час дослідженням кінетики і термодинаміки формування металевих наночастинок займається



багато науковців, однак серед дослідників немає одностайності в трактуванні як механізму формування зародка, так і у визначенні самого поняття «критичний зародок» [184]. Тому, зважаючи на те, що основною передумовою для успішної розробки нових способів отримання наночастинок металів є розуміння механізму фізико-хімічних перетворень, які відбуваються в реакційній суміші, вивчення кінетики і термодинаміки як хімічних, так і фізичних перетворень під час утворення та росту наночастинок є актуальним завданням сучасної фізичної хімії.

1.1.2.1 Класичні уявлення про кінетику і термодинаміку формування колоїдних систем

*Термодинаміка зародження нової фази*

Основні постулати класичної теорії зародження нової фази сформульовані Гіббсом і Фольмером [185]. Згідно з цією теорією, термодинаміка утворення нової фази при кристалізації в розчинах чи розплавах описується як

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma - \frac{4\pi r^3 RT \ln(C/C_\infty)}{3V_m}, \quad (1.2)$$

де  $\Delta G$  – вільна енергія Гіббса,  $\sigma$  – поверхневий натяг,  $V_m$  – молярний об'єм конденсованої фази,  $r$  – радіус,  $C_\infty$  – рівноважна концентрація речовини (концентрація насичення розчину над плоскою макрофазою) і  $C$  – біжуча концентрація речовини.

В рівнянні (1.2) перший доданок виражає роботу утворення поверхні, а другий – зменшення вільної енергії завдяки переходу речовини в термодинамічно більш стабільний стан або роботу переносу речовини з рідкої фази в тверду (Рис. 1.2). Відповідно, значення вільної енергії утворення критичного зародку  $\Delta G_{cr}$  і його радіусу  $r_{cr}$  можна записати як

$$\Delta G_{cr} = \frac{16\pi\sigma^3 V_m^2}{3[RT \ln(C_{cr}/C_\infty)]^2}, \quad r_{cr} = \frac{2\pi\sigma V_m}{RT \ln(C_{cr}/C_\infty)} \quad (1.3)$$

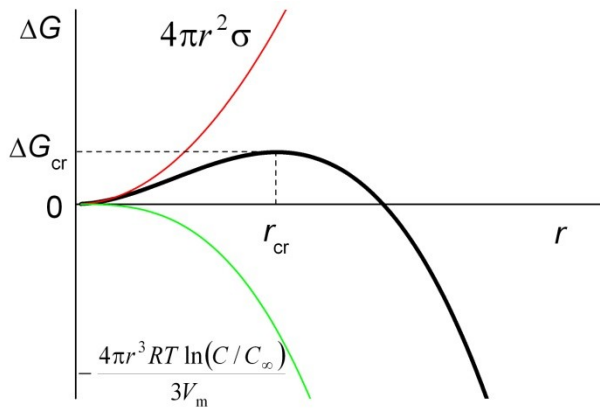


Рис. 1.2. Залежності роботи утворення поверхні, роботи переносу речовини з рідкої фази в тверду і загальної вільної енергії від розміру частинки.

Як видно з (1.3), розмір критичного зародка зменшується з ростом перенасичення ( $C_{cr}/C_{\infty}$ ) в системі. Водночас, необхідно відмітити, що при переході від макро до мікрооб'єктів, значення поверхневого натягу також змінюється і є функцією радіуса частинки [19, 186–189]. В 1949 році Толменом (*Tolman*) було запропоноване рівняння для опису залежності поверхневого натягу від радіусу ( $r$ ) частинки [189], яке зазвичай називають рівнянням Гіббса-Толмена-Кеніга-Баффа (ГТКБ) [188, 190, 191]:

$$\frac{d \ln \sigma}{d \ln r} = \frac{\frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{r}\right)^2\right)}{1 + \frac{2\delta}{r} \left(1 + \frac{\delta}{r} + \frac{1}{3} \left(\frac{\delta}{r}\right)^2\right)}. \quad (1.4)$$

Тут  $\delta$  – товщина Толмена, яка характеризує товщину міжфазної області.

Розв'язок такого рівняння в наближенні  $1 \gg \frac{\delta}{r}$  запропонований Толменом [189] і має вигляд:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{\infty}} = \left(1 + \frac{2\delta}{r}\right)^{-1}. \quad (1.5)$$

Тут  $\sigma_{\infty}$  – значення поверхневого натягу над плоскою поверхнею.

Однак, при зменшенні розміру частинок до нанорівня, значення радіусу та довжини Толмена будуть співмірними (наприклад, значення  $\delta$  для золота

становить 0,275 нм [188]), а тому для опису поверхневого натягу нанорозмірних частинок доцільно використовувати повний розв'язок рівняння ГТКБ [190]:

$$\sigma(r) = \frac{\sigma_{\infty}}{\delta} \exp \left( - \sum_{k=1}^3 \frac{z_k^2 \ln \left( \frac{r}{\delta} - z_k \right)}{3z_k^2 + 4z_k + 2} \right). \quad (1.6)$$

Тут:  $z_k = \{-0,558; -0,721 + i0,822; -0,721 - i0,822\}$  – корені кубічного рівняння

$$3z^3 + 6z^2 + 6z + 2 = 0 \quad (1.7)$$

### *Кінетика зародження і росту нової фази*

Для опису кінетики гомогенної нуклеації відомо багато підходів, найбільш відомими серед яких є моделі, запропоновані Фольмером [185] (1.8), Зельдовичем [192] (1.9) і Беккером та Дерінгом (1.10), в яких утворення зародка розглядається як флуктуаційний процес утворення термодинамічно невігідного мікростану.

$$I = A \exp \left( - \frac{E_a}{k_b T} \right) \exp \left( - \frac{\Delta G_g}{k_b T} \right) \quad (1.8)$$

$$I = 2 \sqrt{\frac{\sigma}{k_b T}} D(r_{cr}) f_0(r_{cr}) \quad (1.9)$$

$$I = -D^* \exp \left( - \frac{\Delta F_g}{k_b T} \right) \frac{\partial}{\partial g} \left[ F_{g,t} \frac{\Delta F}{k_b T} \right] \quad (1.10)$$

Тут  $I$  – швидкість утворення зародків.

На окрему увагу заслуговує модель, яка запропонована Колмогоровом, Джонсоном і Мелом [193, 194] для опису фазового переходу при кристалізації розплавів:

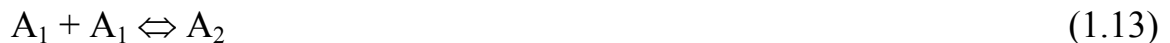
$$X(t) = 1 - \exp\left(-\int_0^t I(\tau)V(t-\tau)d\tau\right), \quad (1.11)$$

$$\text{або } X(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (1.12)$$

Тут  $X(t)$  – об’ємна частка кристалічної речовини,  $I(\tau)$  – швидкість нуклеації,  $V$  – об’єм кристаліта [195],  $K$  і  $n$  – невизначені константи.

Однак основними недоліками такої моделі є 1) невизначеність констант  $K$  і  $n$ , а також 2) те, що об’ємна частка кристалічної речовини наближається до одиниці асимптотично, тобто час фазового переходу прямує до безкінечності, а це не узгоджується з фізичним змістом фазового переходу, оскільки при появі в системі хоча б одного зародка, час фазового переходу є обмеженим [195].

Ще одним підходом до опису кінетики формування зародків нової фази є модель Сціларда і Фаркаша [196–198], згідно з якою речовина в метастабільному стані перебуває у вигляді окремих молекул і агрегатів, а збільшення агрегатів відбувається завдяки приєднанню окремих молекул:



... ..



При чому, такі процеси описуються з використанням постулатів хімічної кінетики, а утворення критичного зародка відбувається після подолання ним енергетичного бар’єру  $\Delta G_{cr}$  (рівн. 1.3).

Після утворення критичного зародка починається ріст наночастинки. Водночас, із збільшенням концентрації зародків і їх ростом значення пере-насичення системи різко знижується і, таким чином, нуклеація припиняється, а дифузійно контрольований ріст частинки описується за рівнянням

$$\frac{dr}{dt} = V_m D \frac{dC}{dt}, \quad (1.17)$$

де  $D$  – коефіцієнт дифузії.

Водночас, сучасні дослідження і моделювання процесів зародження і росту нової фази вказують на те, що для опису кінетики формування наночастинок металів в розчинах, пряме застосування класичних підходів є ускладненим [199, 200] і вимагає прийняття великої кількості припущень. Тому в окремих випадках доцільніше використовувати постулати хімічної кінетики, які враховують хімічні перетворення прекурсорів.

1.1.2.2 Сучасні моделі формування наночастинок металів за умов їх гомогенної нуклеації

На даний час кінетичні закономірності формування металевих наночастинок за умов їх гомогенної нуклеації є предметом вивчення та обговорення широкого кола дослідників. В літературі зустрічаються різні підходи до опису процесів формування металевих наночастинок, які досить часто не узгоджуються між собою. Такі дослідження і підходи можна умовно розділити на групи:

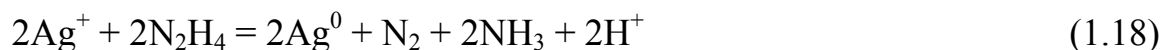
- ✓ праці, в яких вивчається хімія перетворень прекурсорів;
- ✓ опис кінетики формування наночастинок з використанням механізму ЛаМера та його модифікацій;
- ✓ використання псевдогомогенної автокаталітичної схеми;

Кожен з таких підходів має як переваги, так і недоліки, які розглянуті нижче.

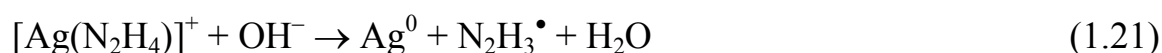
#### *Механізми хімічних перетворень при формуванні наночастинок металів*

Вивченню хімічних перетворень реагентів під час формування наносистем присвячено надзвичайно велику кількість робіт, що, очевидно, пов'язано з надзвичайно великим різноманіттям об'єктів дослідження. Типовими прикладами таких досліджень є вивчення хімії перетворень іонів срібла в

присутності різноманітних відновників. Зокрема, в роботах [67, 201, 202] детально розглянутий механізм взаємодії іонів срібла з гідрaziном і показано, що хімізм відновлення  $\text{Ag}^+$  залежить від рН середовища: в кислому середовищі реакції (1.18) та (1.19) протікають паралельно і загальний внесок реакції (1.18) знижується з ростом рН [202]. Тобто, за типових умов синтезу AgNPs (надлишок гідразину або регулювання рН), реакцією (1.18) можна знехтувати.



Елементарні стадії бруто-реакції (1.19) є відомі і їх можна записати як послідовність перетворень [67, 201]:



За надлишку гідразину лужне середовище утворюється в результаті реакції



Відповідно, загальну швидкість реакції автори [67] записали як:

$$-\frac{d[\text{Ag}^+]}{dt} = \frac{kK_{Ag}[\text{N}_2\text{H}_4][\text{OH}^-]}{1 + K_b/[\text{OH}^-] + K_{Ag}[\text{N}_2\text{H}_4]} \quad (1.25)$$

Тут  $K_{Ag}$  і  $K_b$  – константи рівноваги реакцій (1.20) і (1.24) відповідно,  $k$  – константа швидкості взаємодії комплексної сполуки з аніоном (1.21).

Аналогічні підходи зустрічаються для опису відновлення іонів  $\text{Ag}^+$  аскорбіною кислотою [203], аніліном [204], полісахаридами [205] чи глютаміною кислотою [206], іонів  $\text{Cu}^{2+}$  борогідридом натрію [207],  $\text{Ni}^{2+}$  гідрaziном [208] тощо.

Однак, незважаючи на задовільну узгоджуваність кінетичних рівнянь з експериментальними даними, використання таких підходів не завжди дозволяє врахувати окремі особливості процесу – індукційний період і автокаталітичну ділянку кінетичної кривої.

*Використання моделі ЛаМера для опису формування металевих NPs*

Для опису формування наночастинок різної природи часто використовується модель, яка вперше була запропонований проф. Віктором ЛаМером (*Victor K. LaMer*) в 1950 році [209] для опису формування монодисперсних колоїдних частинок сірки. Така модель базується на постулатах класичної теорії нуклеації і її можна проілюструвати як послідовність наступних стадій (Рис. 1.3): **I**) різке зростання концентрації мономеру до критичної концентрації перенасичення ( $C_{cr}$ ), необхідної для зародкоутворення; **II**) швидка, або миттєва нуклеація і зниження концентрації мономеру; **III**) відповідно, перенасичення розчину зникає, нові зародки не утворюються, а ріст частинок відбувається шляхом дифузійно контрольованого приєднання мономеру до поверхні частинок.

При зниженні концентрації мономеру імовірність приєднання нових ланок мономеру до зростаючої частинки знижується і подальший ріст частинок відбувається завдяки їх агрегації («*Оствальдівське дозрівання*»).

Для опису такої кінетичної кривої (Рис. 1.3) проф. Сугімото (*Sugimoto*) запропонована наступна система рівнянь [210]:

$$\begin{aligned} \frac{dC}{dt} &= Q - j \cdot n - G \cdot P \\ \frac{dP}{dt} &= j \end{aligned} \tag{1.26}$$

Тут  $Q$  – швидкість подачі речовини в реакційну зону,  $j$  – швидкість нуклеації,  $n$  – розмір критичного зародка,  $G$  – швидкість росту частинки,  $P$  – концентрація частинок.

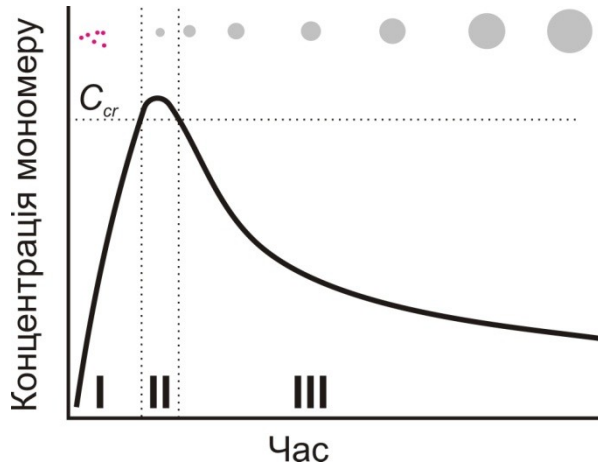


Рис. 1.3. Схематичне зображення зміни концентрації мономеру в часі згідно з схемою ЛаМера [209]

Частковий розв'язок (1.26) для максимальної концентрації мономеру (точка перегину, Рис. 1.3) в наближенні  $G=const$  представлений в [211]:

$$Q = n \frac{dP}{dt} + G \cdot P \quad (1.27)$$

$$P^\infty = Q/G \quad (1.28)$$

Тут  $P^\infty$  – загальна кількість утворених частинок.

Однак, отриманий розв'язок (1.28) не включає кінетичних параметрів власне нуклеації, тобто концентрація отримуваних частинок (а також критичних і пост-критичних зародків) залежить лише від швидкостей подачі реагентів в реакційну зону та росту частинок.

Більш детальний аналіз рівняння (1.26) дозволив авторам [212] запропонувати уточнене рівняння для розрахунку концентрації утворюваних частинок:

$$P^\infty = \sqrt{\frac{2\pi C_m j_m}{Gn}} \quad (1.29)$$

Тут  $C_m$  і  $j_m$  – концентрація мономеру і швидкість нуклеації в точці перегину кривої (Рис. 1.3).

Однак, оскільки значення  $j_m$  визначити прямими експериментальними методами практично неможливо, то після низки спрощень рівняння (1.29) записано як [212]:



$$P^\infty = \frac{2Q}{G} \left( \frac{\sqrt{1+4a}-1}{2a} \right), \quad (1.30)$$

$$\text{де } a = \frac{2Q}{C_m} \times \frac{n^2}{\pi}.$$

Дана схема досить успішно використовується для опису процесів нуклеації і росту наночастинок галогенідів срібла [210, 213], NaCl [214], Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [215–218] та FeO [219], які отримують за швидкими іонобмінними реакціями. Тобто такі роботи базуються на дослідженні швидких процесів формування мономеру, що добре узгоджується з Рис. 1.3. Водночас, використання моделі ЛаМера для оптимізації кінетичних кривих синтезу власне металевих наночастинок, тобто процесів, в яких утворення мономеру (атомів металу) не є миттєвим на відміну від вищезгаданих реакцій, не може забезпечити задовільного опису процесу.

Зокрема, в [220] модель ЛаМера використана для опису індукованого SnCl<sub>2</sub> синтезу наночастинок платини. Однак, незважаючи на високу швидкість реакції розпаду комплексу [nSnCl<sub>2</sub> – PtCl<sub>2</sub>] при високій (понад 100 °C) температурі, на кінетичних кривих (див. Рис. 4, [220]) чітко прослідковується індукційний період, який не описується теоретичною кривою. Що ж стосується повільніших процесів, наприклад формування наночастинок золота відновленням H<sub>2</sub>SnCl<sub>4</sub> цитратом натрію [221] або борогідридом натрію [222] чи AgNPs відновленням Ag<sup>+</sup> таніноюю кислотою в присутності цитрату натрію [223] тощо, то використання моделі ЛаМера є лише якісним, без кількісної оцінки параметрів процесу.

*Псевдогомогенна автокаталітична модель формування наночастинок металів*

Ще одною широко вживаною схемою для опису кінетики формування наночастинок металів за умов їх гомогенної нуклеації є псевдо-гомогенна автокаталітична модель. Така модель складається з двох реакцій – повільна нуклеація (константа швидкості  $k_{1,obs}$ ), і швидкий ріст (константа швидкості  $k_g$ ) наночастинок:



де А – прекурсор, В – атом металу в складі наночастинки.

Використання псевдо-гомогенної автокаталітичної схеми для опису S-подібної кінетичної кривої формування наночастинок металів вперше було запропоновано Мурель Ватзкі та Річардом Фінке (*Murielle A. Watzky, Richard G. Finke*) в 1997 році [64], а тому в літературі її досить часто називають «моделлю Фінке-Ватзкі» (*FW-2 model*).

Дана модель позиціонується авторами як альтернатива до класичного ЛаМерівського механізму формування наночастинок, а саме:

- автори заперечують швидке (миттєве) утворення зародків нової фази як результат перенасичення і постулюють неперервний процес нуклеації;
- на відміну від дифузійно-контрольованого росту наночастинок автори пропонують їх автокаталітичний ріст.

Незважаючи на велику популярність схеми FW-2 впродовж останніх 20-ти років [224–232], автори досі працюють над її підтвердженням та вдосконаленням. Зокрема, в 2001 році запропонована тристадійна [233] схема формування наночастинок металів, яка включає стадію агрегації наночастинок (FW-3)



в 2005 році – чотирістадійну схему, в якій додатково враховується вторинна агломерація частинок [234–236] (FW-4)



в 2016 запропоновано нову чотиристадійну схему, в якій враховується автокаталітичний ріст агломератів С [237] (FW-4a):



Додатково авторами вивчений вплив домішок-забруднень на кінетику формування та PSD отримуваних наночастинок іридію [238]. Показано, що за присутності домішок зростає спостережувана константа швидкості нуклеації  $k_{1,obs}$ , середній діаметр частинок не змінюється, однак зростає їх полідисперсність.

На основі аналізу кінетичних кривих формування нанокластерів Ir<sub>300</sub> авторами була висловлена гіпотеза про формально другий порядок реакції нуклеації за прекурсором ( $2A \rightarrow 2B$ ) [66], а також запропонований тримолекулярний механізм формування прекурсору  $\{Ir_3H_{2x} \cdot P_2W_{15}Nb_3O_{62}\}^{6-}$  [239] та визначені константи швидкостей відповідних елементарних реакцій.

На основі детального математичного аналізу схеми FW-2 в 2017 році авторами [240] виведені рівняння, які пов'язують спостережувані константи швидкостей  $k_{1,obs}$  і  $k_g$  з окремими характеристиками S-подібної кінетичної кривої (Рис. 1.4).

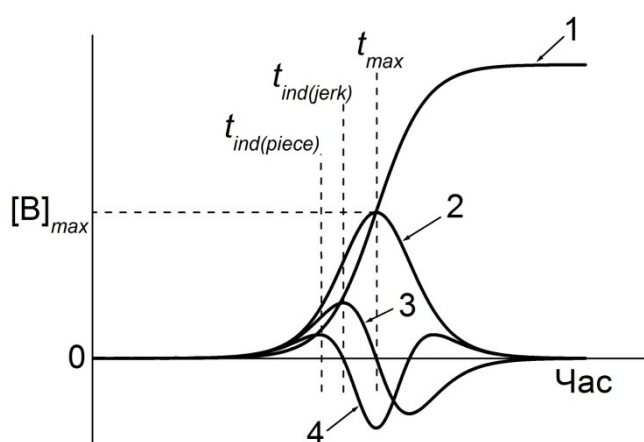


Рис. 1.4. Ілюстрація залежностей  $[B]$  (1),  $d[B]/dt$  (2),  $d^2[B]/dt^2$  (3) і  $d^3[B]/dt^3$  (4) від часу.

Для оцінки основних параметрів S-подібної кінетичної кривої автори скористалися другою ( $d^2[B]/dt^2$ ) і третьою ( $d^3[B]/dt^3$ ) похідними аналітичного

розв'язку (1.36) системи диференціальних рівнянь (1.35), яка описує схему FW-2 і які позначили як «прискорення» (*acceleration*) та «ривок» ( *jerk*).

$$\begin{cases} \frac{d[A]}{dt} = -k_{1,obs}[A] - k_g[A][B] \\ \frac{d[B]}{dt} = k_{1,obs}[A] + k_g[A][B] \end{cases} \quad (1.35)$$

$$\begin{aligned} [A]_t &= [A]_0 \frac{k_{1,obs} + k_g[A]_0}{k_g[A]_0 + \exp[k_g[A]_0 t]} \\ [B]_t &= [A]_0 \left( 1 - \frac{k_{1,obs} + k_g[A]_0}{k_g[A]_0 + \exp[k_g[A]_0 t]} \right) \end{aligned} \quad (1.36)$$

Прирівнявши до нуля  $d^2[B]/dt^2$  були знайдені рівняння для значень швидкості процесу  $(d[B]/dt)_{max}$ , концентрації продукту ( $[B]_{max}$ ) та часу ( $t_{max}$ ) в точці перегину кінетичної кривої:

$$\left( \frac{d[B]}{dt} \right)_{max} = \frac{k_g[A]_0^2}{4} \quad (1.37)$$

$$[B]_{max} = \frac{[A]_0}{2} \quad (1.38)$$

$$t_{max} = \frac{\ln\left(\frac{k_g[A]_0}{k_{1,obs}}\right)}{k_g[A]_0} \quad (1.39)$$

Для оцінки тривалості індукційного періоду ( $t_{ind(piece)}$  та  $t_{ind(jerk)}$ ) автори скористалися двома підходами, зокрема, в одному випадку прирівняли до нуля третю похідну концентрації продукту ( $d^3[B]/dt^3$ ) і отримали вираз

$$t_{ind(jerk)} = \frac{\ln\left(\frac{k_g[A]_0}{k_{1,obs}}\right) - 1,3}{k_g[A]_0}, \quad (1.40)$$

та, в іншому випадку, використали «лінійну апроксимацію», тобто записали значення концентрації продукту в момент закінчення індукційного періоду як  $[B]_{t(\text{ind})} = k_{1,\text{obs}} \cdot [A]_0 \cdot t_{\text{ind}(\text{piece})}$  і  $[B]_{t(\text{ind})} = [B]_{\text{max}} - \left( \frac{d[B]}{dt} \right)_{\text{max}} \times (t_{\text{max}} - t_{\text{ind}(\text{piece})})$  та отримали вираз

$$t_{\text{ind}(\text{piece})} = \frac{\ln\left(\frac{k_g [A]_0}{k_{1,\text{obs}}}\right) - 2}{k_g [A]_0}, \quad (1.41)$$

Додатково, постулюючи неперервність зародкоутворення і заперечуючи миттєвий процес зародження нової фази, автори запропонували нову «систему координат» для опису формування наночастинок металів, зокрема були запропоновані терміни KEN (*kinetically effective nucleus*, яке означає порядок реакції зародження за прекурсором) [66] та CEN (*catalytically effective nucleus*) [241] або FOC (*first observable cluster*) [66], однак на даний час вони не набули широкого вжитку.

Недоліки моделей FW (2, 3, 4 і 4a) є наслідком їх переваг. Запропоновані моделі надзвичайно точно описують кінетичні криві формування наночастинок металів, диференціальне рівняння для опису схеми FW-2 має аналітичний розв'язок, що дозволяє отримати чисельні значення констант швидкостей зародження і росту наночастинок. Однак, схема FW-2 є надзвичайно мінімалістичною (що автори, власне, і не заперечують: «*The 1997 Finke–Watzky Disproof Based Ockham's Razor Obeying/Minimalistic Two-Step Mechanism*» [66]). Відповідно, отримувані таким чином значення  $k_{1,\text{obs}}$  і  $k_g$  не є, власне, константами швидкостей процесів зародження і росту нової фази, а лише деякими параметрами, які характеризують кожен окремий експеримент і є «уявними константами» («*relatively constants*») [242].

Зокрема, в працях [66, 241] автори пропонують вирази для обчислення кількості ( $N^*$ ) атомів в мінімальному каталітично-активному кластері (CEN чи FOC, див. вище)

$$N^* = N_f \left( 1 - \frac{k_{1,obs} + k_g[A]_0}{k_g[A]_0 + k_{1,obs} \exp\{k_{1,obs} + k_g[A]_0 t_{ind}\}} \right) \quad (1.42)$$

Тут  $N_f = \frac{D^3 \pi \rho N_A}{6 Ar}$  – кількість атомів в отримуваних наночастинках,  $D$  – діаметр наночастинок,  $N_A$  – число Авогадро,  $Ar$  – відносна атомна маса металу,  $t_{ind}$  – тривалість індукційного періоду.

Однак, якщо у вираз (1.42) підставити рівняння (1.40) або (1.41) для визначення  $t_{ind(piece)}$  та  $t_{ind(jerc)}$ , то отримаємо значення  $N^*=N_f \times 0,21$  і  $N^*=N_f \times 0,12$  відповідно. Тобто розмір критичного зародка (або CEN чи FOC, в термінології авторів) визначається лише розміром отримуваної наночастинки і не залежить від умов синтезу.

## 1.2 Синтез наночастинок металів в гетерогенних системах

Одним з недоліків групи методів отримання наночастинок металів за умов їх гомогенної нуклеації є низький вихід цільового продукту. Зазвичай концентрація металу в отримуваних колоїдних розчинах знаходиться в межах 0,1 – 3 ммоль/л (орієнтовно 10 – 500 мг/л, залежно від природи металу). Це значно ускладнює виділення і очистку наночастинок для їх подальшого використання.

Тому для отримання суттєвих кількостей нанопорошків використовують методи синтезу наночастинок в гетерогенних середовищах. При гетерогенній нуклеації утворення наночастинок відбувається на поверхні присутніх в системі сторонніх включень. Енергетичний бар'єр такого процесу є значно нижчим і відбувається він із значно вищою швидкістю. Відповідно, такі процеси є більш енергоощадні і краще узгоджуються з сучасною екологічною концепцією «зеленої хімії».

Такі способи можна розділити на кілька груп за природою наявних в системі гетерогенностей, якими можуть бути як нерозчинні сполуки металів-прекурсорів, так і додатково внесені в систему центри кристалізації.

### 1.2.1 Синтез наночастинок металів в присутності нерозчинного прекурсору

Слід зазначити, що такі способи синтезу металевих наночастинок чи нанопорошків є досить широко відомими. Зазвичай нерозчинним прекурсором в таких системах є свіжоприготовлений золь відповідного оксиду чи гідроксиду [243-247] (Рис. 1.5).

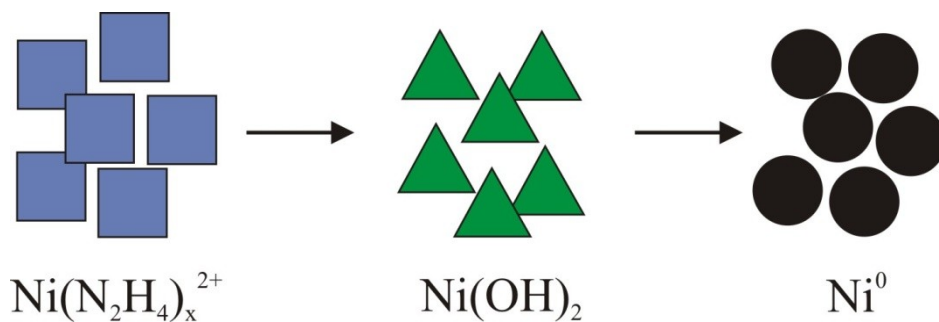


Рис. 1.5. Синтез наночастинок нікелю в середовищі етиленгліколю [246].

Згідно із наведеною схемою, на першій стадії процесу відбувається утворення мікрочастинок гідроксиду нікелю в середовищі етиленгліколю (Рис. 1.5), поверхня яких слугує каталізатором процесу відновлення з подальшим утворенням стабільного золью металевих наночастинок.

За такого способу отримання наночастинок металів вивчення кінетики процесу є значно ускладненим, оскільки через високі концентрації реагентів в відновлення прекурсору відбувається дуже швидко, а робочі розчини часто є непрозорими. Тому в літературі зустрічається обмежена кількість робіт, які присвячені вивченню власне кінетики формування наночастинок металів за реакцією відновлення нерозчинних прекурсорів.

Однією з перших робіт на цю тему можна вважати дослідження відновлення  $\text{Ag}^+$  2-пропанолом під дією УФ-опромінення в присутності гідроксиду натрію [248]. Автори припустили, що утворення зародків AgNPs відбувається на поверхні частинок  $\text{Ag}_2\text{O}$  з адсорбованими на ній іонами срібла, після чого

починається автокаталітичний ріст ядер. Зважаючи на умови проведення експерименту (концентрація гетерогенностей  $\text{Ag}_2\text{O}$  в реакційній суміші є набагато меншою порівняно з концентрацією іонів  $\text{Ag}^+$ ) запропоноване наступне рівняння для опису кінетики формування  $\text{AgNPs}$ :

$$\ln\left(\frac{a}{1-a}\right) = k[\text{Ag}^+]_0 t - \ln([\text{Ag}^+]_0 / n[\text{Ag}_n]_0) \quad (1.43)$$

Тут  $a$  – конверсія реакції,  $n[\text{Ag}_n]_0$  – початкова концентрація  $\text{Ag}_2\text{O}$  в системі. Протилежний випадок, тобто концентрація іонів металу в розчині є набагато нижчою, порівняно з їх кількістю в осаді, розглянутий в працях [244, 245, 249] на прикладі відновлення осаду  $\text{Ag}_2\text{O}$  синтетичними гуматами. Показано, що такий процес відбувається як послідовність стадій: 1) відновлення іонів срібла на поверхні центрів нуклеації  $\text{Ag}_2\text{O}$ , яке супроводжується зниженням рН і, відповідно, поступовим розчиненням  $\text{Ag}_2\text{O}$  через зміщення рівноваги



2) відновлення розчинених іонів та/або комплексів срібла на поверхні утворених зародків наночастинок (Рис.1.6). При чому, зважаючи на надлишок відновника, перша стадія описується рівнянням нульового порядку, а друга – рівнянням першого порядку за  $\text{Ag}^+$ .

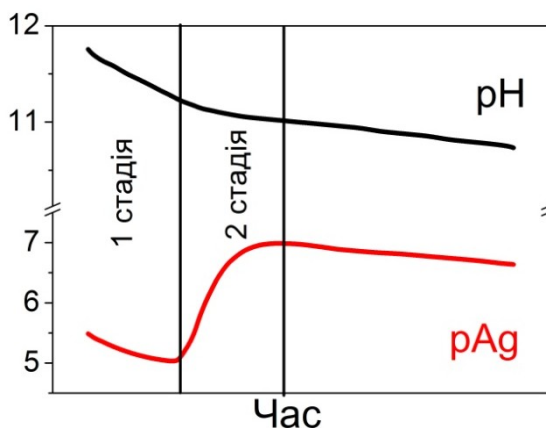


Рис. 1.6. Зміна концентрацій  $\text{H}^+$  і  $\text{Ag}^+$  при відновленні оксиду срібла синтетичними гуматами [244].

За такої схеми синтезу наночастинок металів складно контролювати швидкість реакції і, відповідно, характеристики утворюваних частинок через високу концентрацію прекурсорів. Однак, беззаперечною перевагою такого



способу формування наночастинок металів є можливість отримання висококонцентрованих золів наночастинок.

### 1.2.2 Синтез наночастинок металів в присутності центрів кристалізації

Як наголошувалося вище, одним з недоліків методів синтезу наночастинок металів в присутності нерозчинного прекурсорів є багатокомпонентність реакційних систем, що значно ускладнює контроль за перебігом фізико-хімічних перетворень. Такого недоліку позбавлені способи отримання наночастинок в розчинах, в яких присутні додатково внесені центри кристалізації («*seed mediated growth*», «*seeded growth*») [250]. Такими зародками можуть бути попередньо синтезовані невеликі кластери металів, зокрема PdNPs [251], AuNPs [252, 253], AgNPs [254, 255] тощо. Використання такого підходу до отримання наноматеріалів дозволяє виключити стадію нуклеації і знизити кількість компонентів реакційної суміші порівняно з методами, які описані в п. 1.2.1. Отримана реакційна система складається з зародків нової фази і розчину прекурсорів, відновника та стабілізатора. Таким чином, кількість отримуваних частинок контролюється кількістю внесених зародків нуклеації, оскільки швидкість гомогенної нуклеації в системі є набагато нижчою порівняно з швидкістю росту наночастинок.

Такі способи отримання металевих наночастинок на даний час є надзвичайно популярними, оскільки дозволяють контролювати не лише концентрацію чи розмір отримуваних частинок, а й їх форму завдяки підбору стабілізатора, концентрацій реагентів чи розчинника. Наприклад, за таким способом отримані трикутні нанопластинки срібла [256] чи золота [257], монодисперсні нанопорошки золота з різною формою частинок – біпіраміда, декаедр чи наностирижні [258] тощо.

Ще одним яскравим прикладом високої контрольованості методів «*seed mediated growth*» є двостадійний спосіб отримання «наноквіток» нікелю в середовищі вода / етанол [259]. Для отримання таких наноструктур використана комбінація неорганічного і органічного прекурсорів – хлориду і диметилглюк-

симату нікелю. На першому етапі процесу іони нікелю відновлювали гідразинном в лужному ( $\text{pH}=12$ ) середовищі за низької температури з утворенням кулеподібних наночастинок нікелю, після чого отриману суміш поміщали в тефлоновий автоклав і витримували 12 годин при  $110\text{ }^\circ\text{C}$  для подальшої взаємодії присутнього в реакційній суміші диметилглюксимату нікелю з гідразинном. Отримувані наноструктури мали форму квітки, яка складалася з десятків пелюсток з гострими кінцями товщиною  $20 - 80\text{ нм}$  і довжиною  $0,5 - 2,0\text{ мкм}$ , що «виростають» з центральної кулеподібної наночастинок (Рис. 1.7).

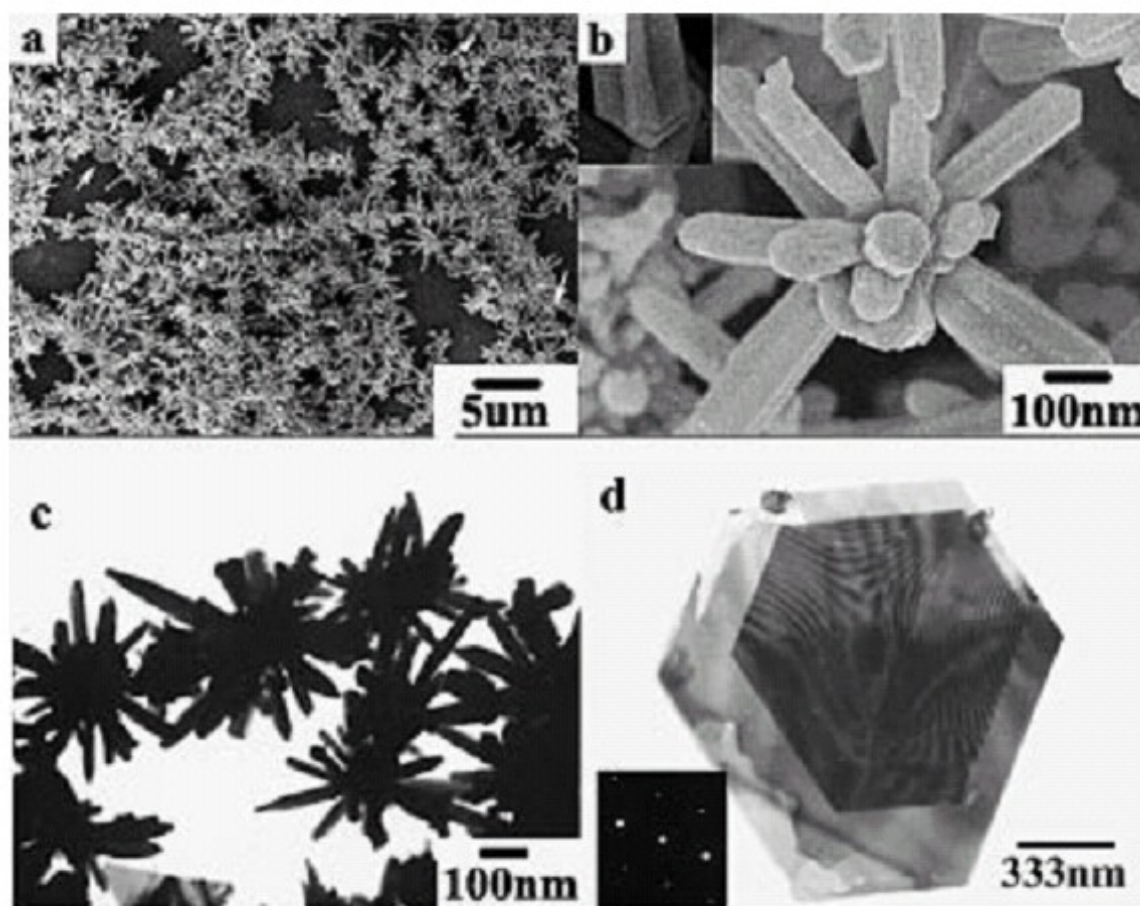


Рис. 1.7. SEM-зображення нікелевої «наноквітки» (а–с) і ТЕМ-зображення двох гексагональних лусок нікелю (d). Рисунок наведений з дозволу Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. (X. Ni, Q. Zhao, H. Zheng, B. Li, J. Song, D. Zhang, X. Zhang: *A Novel Chemical Reduction Route towards the Synthesis of Crystalline Nickel Nanoflowers from a Mixed Source*. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005. Volume 23. P. 4788–4793. Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduced with permission.).

З використанням сучасних фізико-хімічних методів досліджень було показано [259], що отримані «наноквіти» складаються з чистого нікелю і не містять оксидних домішок. Водночас, було виявлено, що отриманий продукт поряд з нікелем кубічної структури містить також близько 1 % нікелю гексагональної структури, який кристалізується у вигляді гексагональних лусок, які перекриваються (Рис.1.7, d).

Для опису кінетики формування наночастинок металів в присутності центрів кристалізації пропонуються різні моделі, зокрема в працях [260–262] показано, що залежно від концентрацій реагентів ріст частинок може контролюватися як кінетичними параметрами реакцій відновлення прекурсорів, так і дифузійними процесами агрегації наночастинок. Для опису зміни концентрації  $C$  прекурсору з часом пропонується використовувати рівняння першого порядку ( $-dC/dt=k^{\#}C$ ), де  $k^{\#}$  – деяка ефективна константа швидкості, яка враховує концентрацію центрів кристалізації [261, 263]. Однак, незважаючи на те, що таке рівняння задовільно описує експериментальні результати, в ньому не враховано автокаталітичний характер росту наночастинок, а тому вивчення кінетики формування наночастинок в присутності центрів кристалізації є на даний час актуальним і важливим напрямком досліджень з точки зору розробки нових способів прогнозованого синтезу металевих наноструктур.

### 1.3 Основні способи синтезу біметалевих наноструктур

Загалом біметалеві наночастинок можна розділити на такі основні групи [263] (Рис. 1.8):

- статистичні структури;
- структури «ядро–оболонка» [264];
- «Янус»–структури [265].

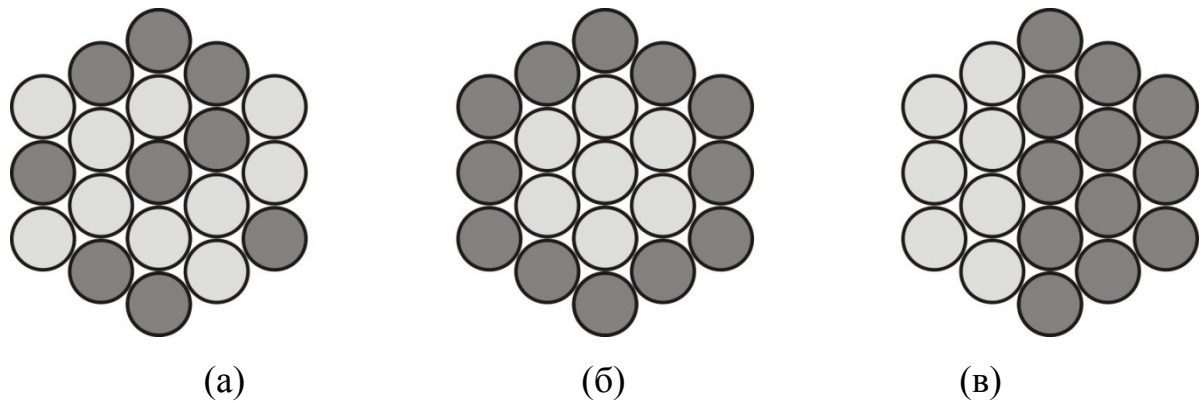


Рис. 1.8. Основні типи структур біметалевих наночастинок. (а) – статистична структура; (б) – «ядро–оболонка»; (в) – «Янус»–структура.

Структура утворюваних біметалевих наночастинок залежить від термодинамічної сумісності компонентів [266], зокрема розчинності металів один в одному, а також від способу їх синтезу.

### 1.3.1 Одностадійні способи отримання біметалевих наночастинок

Одним з найпростіших та широко застосовуваних способів отримання біметалевих наночастинок є спільне відновлення прекурсорів металів, тобто одностадійні способи синтезу [267–271]. Загалом методики отримання біметалевих наночастинок за таким способом практично не відрізняються від методик, які описані в п. п. 1.1.1 і 1.2.1, тобто вихідні розчини містять прекурсор (в даному випадку – суміш прекурсорів, якими зазвичай є іони металів) та стабілізатор, після чого до реакційного середовища додається відновник. За таким способом отримані наночастинки Au/Pd [272], Ag/Pt [273], Au/Ag [274], Cu/Ag і Cu/Ni [275], Fe/Ag [276], Ni/Ag [276, 277] тощо.

Отримувані таким чином біметалеві наночастинки зазвичай є кулеподібними, а їх розмір та PSD зазвичай визначаються природою та концентрацією стабілізатора [272]. Водночас, при одночасному співосаженні металевих прекурсорів найбільш імовірним є утворення наночастинок статистичної структури [267–271], брутто-властивості яких є суперпозицією властивостей окремих елементів [267].

### 1.3.2 Двостадійні способи отримання біметалевих наночастинок

Для отримання біметалевих наночастинок з визначеними структурою та геометрією використовуються двостадійні методики синтезу. Такі способи є схожими до описаних в п. 1.2.2, тобто на першому етапі синтезують наночастинок одного елемента, після чого до отриманого колоїдного розчину послідовно додають розчин прекурсорів іншого металу та відновник. Як і у випадку монометалевих наночастинок, за таким способом отримують частинки різної форми, зокрема нанокуби Pd/Ag, при чому регулюванням умов синтезу можливо отримати як наноструктури типу «Янус», так і «ядро–оболонка» [278].

При обмеженій розчинності компонентів один в одному за методом двохстадійного осадження найбільш імовірним є формування біметалевих структур типу «ядро–оболонка» [279–283], в яких тонка інертна оболонка (срібло, золото) не лише відіграє роль «щита» для хімічно активного ядра (нікель, мідь), а й може бути каталізатором різноманітних хімічних процесів. Наприклад, поєднання ферромагнетизму нікелю та каталітичних властивостей срібла дозволить отримувати ефективні магнітосепарабельні каталітичні системи, тощо.

Спосіб двостадійного осадження використовується для отримання біметалевих наноструктур типу «ядро (нікель) – оболонка (срібло)». Зокрема, в праці [284] порівнюють зразки, ядра яких синтезовані поліольним (за умов гомогенної нуклеації, в присутності полівінілпіролідону) і мікроемульсійним (емульсія типу «вода в оліві», в присутності цетилтриметиламоній броміду) методами. Було встановлено, що при використанні поліольного способу отримуваний продукт складається з нікелевих ядер діаметром 13 нм і срібної оболонки товщиною 3 нм, а при використанні мікроемульсійного способу товщина оболонки є співмірною з розміром ядра – 8 і 6 нм для ядра і оболонки відповідно.

Ще одним з цікавих і перспективних двостадійних способів отримання біметалевих наноструктур є цементация, тобто контактне відновлення іонів

«пасивного» металу на поверхні більш активного металу [285]. Цементация є відомим процесом і широко використовується для регенерації благородних металів [286, 287], нанесення покриттів [288], очистки стічних вод від тяжких металів [289], тощо. Кінетика таких процесів описується рівнянням

$$K = \frac{I \cdot A}{z \cdot F}, \quad (1.45)$$

де  $I$  – сила струму,  $A$  і  $z$  – атомна маса і валентність металу відповідно,  $F$  – число Фарадея [290].

Однак у випадку, коли безпосереднє вимірювання потенціалів електродів мікрогальванічних елементів є ускладненим, для опису кінетики цементации використовують також і псевдогомогенні моделі [285, 286, 289, 291–294], в яких швидкість реакції є прямо пропорційна до концентрації металу, який осаджується:

$$\frac{d[\text{Me}^{n+}]}{dt} = -k^{\#}[\text{Me}^{n+}]. \quad (1.46)$$

Тут  $k^{\#}$  – константа швидкості процесу, яка залежить від площі металу, який розчиняється, коефіцієнту дифузії металу, який осаджується і об'єму електроліту.

Такий спосіб отримання біметалевих наносистем є досить цікавим і вигідним з економічної точки зору і на даний час активно досліджується [295]. Зокрема, за методом цементации отримані біметалеві структури мідь-алюміній [296], в яких мідь осаджувалася у вигляді нанодротинок, наноструктури нікель-срібло типу «ядро-оболонка» [297], тощо. Водночас, такі процеси є надзвичайно чутливими до багатьох факторів [295], зокрема домішок на поверхні «жертвовного» металу, тому кінетика таких процесів практично не вивчена, а вплив умов синтезу на структуру отримуваних біметалевих наночастинок не систематизований. Тому дослідження цементации за участю «жертвовних» металевих наноструктур є актуальною задачею.

## 1.4 Властивості наночастинок металів та перспективи їх застосування в різних галузях науки і техніки

Властивості наноматеріалів визначаються поєднанням багатьох факторів, зокрема їх хімічного складу, структури та геометрії. Число можливих комбінацій таких параметрів прямує до безкінечності, що і є причиною постійного зростання кількості публікацій, які присвячені вивченню властивостей та можливих напрямків використання різноманітних наноструктур. Тому, зважаючи на предмет дисертаційної роботи, в даному розділі розглянуті лише окремі властивості і перспективні галузі використання моно та біметалевих наночастинок.

### 1.4.1 Оптичні властивості наночастинок металів [313-317]

#### *Явище поверхневого плазмонного резонансу*

Однією з найбільш характерних особливостей малих металевих частинок є їх взаємодія з електромагнітним випромінюванням [298, 299]. Результатом такої взаємодії є інтенсивне забарвлення золів металів та, відповідно, наявність широкої смуги поглинання у видимому чи ближніх УФ або ІЧ діапазонах хвиль. Таку взаємодію називають явищем поверхневого плазмонного резонансу (ППР), а смугу поглинання колоїдного розчину – смугою ППР.

Явище ППР є характерним для більшості наночастинок металів, оскільки воно є результатом взаємодії електромагнітної хвилі з електронами провідності металу, які, згідно з теорією електронного газу, вільно переміщуються в об'ємі металу. У випадку, коли розмір частинки набагато менший ніж довжина хвилі електромагнітного випромінювання, електронна хмара зміщується, що приводить до виникнення диполя (Рис. 1.9, а), який називають плазмоном. Відповідно, у випадку, коли частоти коливань плазмону та електромагнітної хвилі співпадають, виникає резонансне поглинання світла, власне явище ППР.

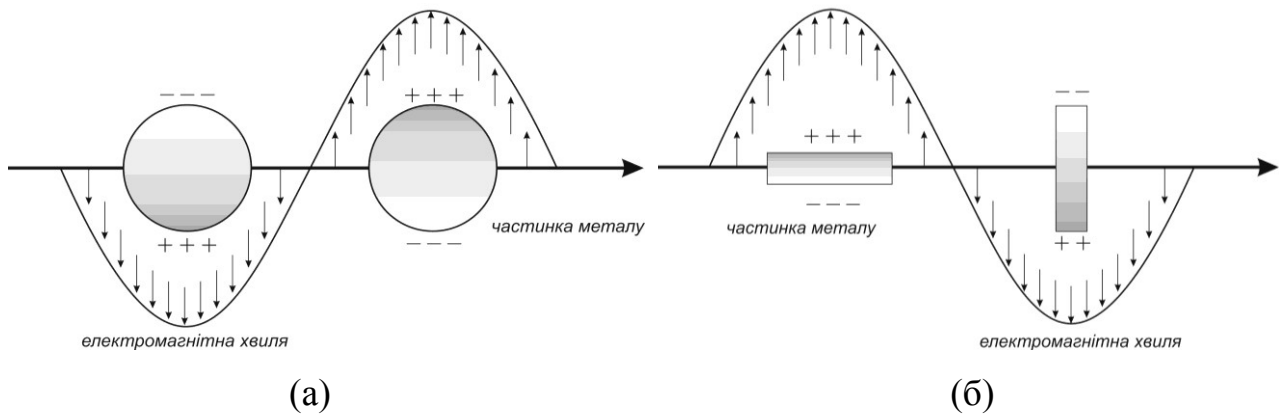


Рис. 1.9. Схематичне зображення взаємодії електромагнітної хвилі із сферичною (а) та циліндричною (б) частинками металів [91].

У випадку несферичних частинок або частинок, які знаходяться в неоднорідному гетерогенному оточенні чи жорстко закріплені на підкладці, вагомий внесок в характер ППР вносить також орієнтація частинки відносно електромагнітної хвилі. Наприклад, у найпростішому випадку – циліндрична частинка – взаємодія електромагнітної хвилі з частинкою призводить до виникнення квадруполь. Частоти коливань електронної хмари паралельно та перпендикулярно осі симетрії циліндра відрізняються (див. Рис. 1.9, б), а тому резонансне поглинання світла спостерігається при двох значеннях довжин хвиль, тобто на електронному спектрі поглинання спостерігаються дві смуги ППР, які, однак, відрізняються за інтенсивністю через різні значення електронної густини в різних секторах частинки [91].

Як вже зазначалося вище, явище ППР є притаманне практично всім металам, водночас, положення та інтенсивність смуги поглинання залежить від природи металу. Наприклад, для кобальту, нікелю, кадмію, олова, ртуті, талію, свинцю та вісмуту смуга ППР спостерігається в ближній ультрафіолетовій області (Co – 200 нм [300], Ni – 215 нм [301], Cd – 260 нм [302], Sn – 200 нм [303], Hg – 300 нм [304], Tl – 220 нм [305], Pb – 210 нм [306], Bi – 250 нм [307]), а для міді, срібла та золота – у видимій частині спектра (Cu – 565 нм [308], Ag – 380...450 нм [91], Au – 505...540 нм [309]).



Теоретичне обґрунтування явища ППР запропоноване на початку ХХ століття професором Густавом Мі (*Gustav Mie*) [299]. Згідно з теорією Мі сумарне поглинання і розсіювання світла ( $C_{ext}$ ) сферичною частинкою можна описати як [310]

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 r \varepsilon_M^{1.5}}{\lambda} \cdot \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_M)^2 + \varepsilon_2^2}, \quad (1.47)$$

де  $r$  – радіус частинки,  $\lambda$  – довжина хвилі падаючого світла,  $\varepsilon_M$  – діелектрична проникність середовища,  $\varepsilon_1$  і  $\varepsilon_2$  – значення дійсної і уявної діелектричної проникності металу і які залежать від частоти електромагнітного випромінювання:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (1.48)$$

Як видно з (1.47), для виникнення ППР необхідним є виконання умови  $2\varepsilon_M = -\varepsilon_1$ , відповідно  $C_{ext} \sim 1/\varepsilon_2$ . Така залежність є причиною найвищої інтенсивності смуги ППР для наночастинок срібла, оскільки уявна частина діелектричної проникності срібла, на відміну від інших металів, є невеликою і в діапазоні довжин хвиль від 300 до 400 нм значення  $\varepsilon_2$  знаходиться в межах 0,1 – 0,5. Саме тому оптичні властивості наночастинок срібла є найкраще вивчені, а їх колоїдні розчини є модельною системою для дослідження впливу різних факторів на характеристики смуги поглинання ППР.

Ще одним очевидним наслідком (1.47) є зростання інтенсивності поглинання світла з розміром частинки. Водночас, дослідниками неодноразово зафіксовані факти зміщення положення максимуму ППР в бік більших довжин хвиль із збільшенням розміру частинки [308–311]. Даний факт можна пояснити з точки зору класичної теорії електропровідності, згідно з якою дійсна та уявна частини діелектричної проникності описуються рівняннями

$$\begin{aligned}\varepsilon_1(\omega, r) &= \varepsilon_1^\infty + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_d^2} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_r^2}, \\ \varepsilon_2(\omega, r) &= \varepsilon_2^\infty - \frac{i\omega_p^2\omega_d}{\omega(\omega^2 + \omega_d^2)} + \frac{i\omega_p^2\omega_r}{\omega(\omega^2 + \omega_r^2)},\end{aligned}\quad (1.49)$$

де  $\omega_r = \omega_d + B \frac{V_F}{r}$  – довжина вільного пробігу електрона,  $V_F$  – швидкість

Фермі,  $\varepsilon_1^\infty$  і  $\varepsilon_2^\infty$  – дійсна та уявна частини діелектричної проникності масивного металу,  $\omega$  – частота електромагнітного опромінення,  $\omega_p$  – плазмонна частота,  $\omega_d$  – частота зіткнень електронів в металі.

Однак, рівняння (1.47) та (1.49) є прийнятними для опису ППР ідеальних систем і не завжди узгоджуються з експериментальними даними. Тому для опису залежностей характеристик ППР реальних колоїдних розчинів часто використовують емпіричні залежності. Зокрема, в [312] запропоновано спосіб визначення розміру наночастинок срібла за значенням коефіцієнту екстинкції їх золів, а в праці [311] показано, що при збільшенні розмірів наночастинок срібла від 27 до 140 нм значення довжини хвилі в максимумі ППР майже лінійно зростає від 415 до 570 нм. В працях [313–317] на основі аналізу великого масиву літературних даних така залежність була уточнена і показана лінійна залежність (Рис. 1.10, а) між квадратом частоти хвилі в максимумі ППР ( $\omega_{\max}$ ) і середнім діаметром ( $d$ ) AgNPs в діапазоні розмірів від 1 до 140 нм:

$$\omega_{\max}^2 = 6.14 \cdot 10^{29} - 2.45 \cdot 10^{27} d \quad (1.50)$$

Там же запропоноване емпіричне рівняння, яке виражає взаємозв'язок між середнім діаметром частинок, їх PSD ( $\Delta d$ ), значенням довжини хвилі в максимумі поглинання ППР ( $\lambda_{\max}$ ) та шириною смуги ППР на половині її висоти ( $\Delta\lambda$ ) (Рис. 1.10, б):

$$\lg(d \cdot \Delta\lambda) = 0,2 + 0,89 \lg(\Delta d \cdot \lambda_{\max}) \quad (1.51)$$

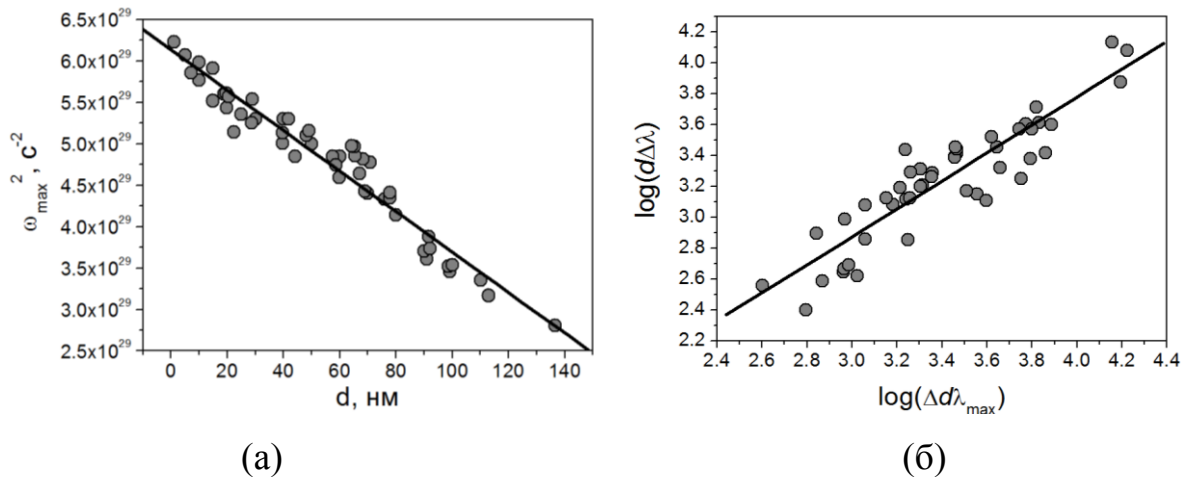


Рис. 1.10. Залежність частоти максимуму поглинання ППР від діаметру AgNPs (а) і кореляція між розмірами AgNPs та оптичними характеристиками їх золів (б)

Зважаючи на досить високі значення коефіцієнтів кореляції (0,97 і 0,83 для (1.50) і (1.51) відповідно), такі емпіричні залежності можна використовувати для оцінки розмірів AgNPs, отримуваних у водних розчинах. Однак слід відмітити окремі обмеження рівнянь (1.50) і (1.51). Зокрема, рівняння (1.51) є справедливим для діапазону розмірів AgNPs від 5 до 60 нм, а рівняння (1.50) може бути використане для оцінки середнього діаметру AgNPs, які синтезовані за присутності невисоких концентрацій стабілізатора. При високому вмісті ПАР в реакційній системі (або за сильної взаємодії між поверхневими атомами наночастинки і стабілізатором) положення максимуму ППР може зміщуватися в довгохвильову область. Наприклад, максимум поглинання ППР водних розчинів 5 – 20 нм AgNPs, стабілізованих поліакриловою кислотою, зміщений в область довжин хвиль 650 – 750 нм [318]. Даний факт пояснюється зміною значення діелектричної проникності ( $\epsilon_M$ ) середовища в приповерхневому шарі, що, згідно з рівн. (1.47), змінює значення частоти електромагнітного випромінювання, при якій відбувається резонансне поглинання світла [311].

### Практичне використання явища ППР наночастинок срібла

Зважаючи на унікальні оптичні властивості, AgNPs на даний час використовуються як підкладка в спектроскопії комбінаційного розсіювання (підсилена поверхнею раманівська спектроскопія, *SERS*) [319, 320]. Нанесення AgNPs на робочу поверхню підсилює чутливість методу на десять порядків, що дозволяє детектувати окремі молекули речовини і досліджувати структуру адсорбційних шарів.

Ще один цікавий і перспективний напрямок використання явища ППР AgNPs запропонований в працях [321–323]. Автори пропонують використовувати колоїдні розчини срібла, зокрема і отримані з використанням «зеленого синтезу» для спектрофотометричного визначення важких металів у воді. Показано, що завдяки специфічній взаємодії AgNPs, синтезованих в присутності соку бірманського винограду (*Baccaurea ramiflora*) [322] чи лимонного соку (*Citrus limon*) [323] з іонами важких металів можливим є селективне визначення іонів  $\text{Hg}^{2+}$  в широких межах концентрацій (від 3 до 50  $\mu\text{моль/л}$ ) забруднювача та рН (від 3,2 до 8,5).

#### 1.4.2 Наночастинки металів в каталізі

Однією з найбільш широко досліджених галузей застосування наноматеріалів загалом і наночастинок металів зокрема є гетерогенний каталіз різноманітних хімічних процесів. Таке застосування наночастинок є очевидним і впливає з їх назви, адже при зменшенні розмірів частинки питома поверхня матеріалу, яка є одним з найважливіших параметрів, що визначають ефективність каталітичної системи, зростає. Водночас, при зменшенні розмірів частинки до нанометрового діапазону спостерігається зміна її термодинамічних характеристик (т. з. внутрішній та зовнішній розмірні ефекти), що приводить до появи нових властивостей матеріалу, зокрема каталітичних. Найяскравіше таку «трансформацію» властивостей можна проілюструвати на прикладі золота. В звичайному стані золото є інертним матеріалом, який дуже складно взаємодіє з

хімічними реагентами. Однак, власне наночастинки золота проявляють широкий спектр каталітичних властивостей. Зокрема, AuNPs є каталізаторами низькотемпературного окиснення CO до CO<sub>2</sub> [324–326], аеробного рідинно-фазового окиснення спиртів [327], реакцій гідрування [328, 329] тощо. Схожі ефекти проявляють також інші метали, а тому галузь нанокаталізу постійно розширюється і доповнюється.

#### *AgNPs і CuNPs в процесах рідиннофазового окиснення органічних субстратів*

Окиснення вуглеводнів та їх похідних є важливим промисловим процесом, який використовується для отримання широкого спектру цінних сполук. Важливим кроком у вдосконаленні таких процесів стало використання кисню як окисника в присутності каталітичних систем на основі солей перехідних металів [330, 331]. Такі процеси окислення лежать в основі технологій отримання багатьох широко використовуваних корисних хімічних сполук: адипінової, терефталевої, ізофталевої кислот, малеїнового і фталевого ангідриду, фенолу, гідропероксиду кумену тощо. Молекулярний кисень є ідеальним окисником з точки зору доступності, невисокої ціни і екологічної безпеки, а тому є привабливим з технологічної точки зору. Однак, використання солей перехідних металів для каталізу реакцій окиснення молекулярним киснем зустрічається з такими проблемами як низька активність каталітичних систем при низьких температурах [332, 333], погана селективність, токсичність солей металів, складність їх виділення і регенерації, чутливість систем до присутності води [334] тощо. Всі ці фактори ускладнюють технологічні процеси, в яких розчинні солі металів використовуються як каталізатори. Тому більш зручними для використання в промисловості є гетерогенні каталізатори, які мають велику питому поверхню, володіють високою активністю і легко відділяються від реакційної суміші [335]. Тому одним із завдань застосування гетерогенних каталізаторів в рідиннофазовому окисненні органічних субстратів є пошук м'яких умов проведення процесу з

метою запобігання розкладання високореакційних і чутливих до температури продуктів реакції.

Найбільш вивченими нанокаталізаторами окиснення органічних субстратів в м'яких умовах, які проявляють високу ефективність та селективність є AuNPs [336, 337]. Водночас, аналіз літературних джерел показує, що з метою заміни наночастинок золота через їх високу вартість ведеться пошук нанокаталізаторів на основі інших металів.

Зокрема, в праці [338] іммобілізовані на нанодіамантах CuNPs використані для аеробного окиснення ароматичних тіолів до відповідних дисульфідів. Показана висока селективність такої каталітичної системи, яка є співмірною з AuNPs і не знижується впродовж кількох циклів використання. Запропонований механізм каталітичної дії CuNPs, згідно з яким окиснення тіолів відбувається на попередньо окисненій поверхні міді. В праці [339] повідомляється про високу ефективність і селективність CuNPs в процесах окиснення ароматичних похідних пропаргілового та алілового спиртів до відповідних кетонів та альдегідів. В цьому випадку як ключовий інтермедіат аеробного окиснення декларуються іони  $\text{Cu}^{2+}$  на поверхні CuNPs.

Також відомі спроби використання AgNPs в процесах рідиннофазового окиснення вуглеводнів. Зокрема, в праці [340] на прикладі реакції окиснення кумену молекулярним киснем проведений порівняльний аналіз каталітичної активності AuNPs і AgNPs. Показано, що селективність реакції за гідропероксидом кумену в присутності іммобілізованих на поверхні гідроталькиту AgNPs становить 80%, що є співмірним з AuNPs. Запропонований механізм каталітичної дії AuNPs і AgNPs, який включає формування аддукта типу «пероксильний радикал – наночастинка». Такий аддукт може брати участь в реакції продовження ланцюга.

Однак, незважаючи на великий доробок в галузі нанокаталізу, кількість публікацій на цю тему постійно зростає, що вказує на актуальність дослідження механізмів каталітичних реакцій за участі наночастинок різної природи.

### *Каталітичні процеси за участі NiNPs*

Початком досліджень нанокаталізу за участі нікелю можна вважати винахід Мюрреєм Ренеєм (*Murray Raney*) в 1926 році способу отримання високопористого нікелю [341], який отримав назву за прізвищем винахідника – «нікель Ренея». Незважаючи на досить довгу історію таких досліджень, механізми каталітичних реакцій за участі нікелю Ренея активно досліджуються і на даний час. Зокрема, композити на основі нікелю Ренея проявляють високу каталітичну активність в реакціях гідрування ацетону [342], відновлення глюкози до сорбітолу [343] тощо. Загалом механізм взаємодії субстрату з воднем за присутності гетерогенного металевого каталізатора описаний Хоріуті і Полянї (*Horiuti, Polanyi*) в 1934 році [344] і на даний не є спростованим [345]. Згідно з [344], реакція гідрування є багатостадійною: 1) адсорбція субстрату і водню на активних центрах каталізатора; 2) атомізація водню та міграція атомів Н до подвійного зв'язку субстрату з наступним їх приєднанням за участі поверхневих атомів каталізатора. Таким чином, швидкість процесу є пропорційною до кількості активних центрів, тобто обернено пропорційна до розміру частинки каталізатора.

Тому, з розвитком нанохімії, наночастинки нікелю почали досліджуватися як каталізатори різноманітних процесів за участі водню. Зокрема, каталітичні системи на основі NiNPs можуть бути використані для відновлення нітроароматичних сполук борогідридом натрію у воді [346], для отримання синтезгазу з відновлювальної сировини [347, 348] або  $\text{NaBH}_4$  [349] тощо. Механізм каталітичної дії нікелю в таких процесах є аналогічним до такого в нікелю Ренея, однак перевагою використання NiNPs є набагато менший розмір частинок, що дає можливість дизайну набагато ширшого спектру каталітичних систем завдяки використанню різноманітних носіїв.

Нанорозмірні порошки нікелю також можуть бути використані як активний каталітичний додаток до металгідридних матеріалів в системах зберігання водню. Зокрема, в [350] вказується, що додавання 30 % NiNPs з

розміром частинок менше 30 нм до металгідридного сплаву при виготовленні електроду збільшує його розрядну ємність на 1 – 25 %. Такий ефект автори [350] пояснюють тим, що NiNPs є не лише струмопровідною зв'язкою, а й відіграють роль воденсорбуючого матеріалу. Водночас, в [351] вказується також і на можливу каталітичну дію введених в  $AB_x$  сплав NiNPs, однак механізм такої дії на даний час докладно не встановлений.

#### 1.4.3 Наночастинки металів як наповнювачі для електропровідних композицій

Одним з перспективних напрямків використання металевих наночастинок є створення металополімерних композицій з регульованою тепло- та електропровідністю. Основною вимогою до металевого наповнювача в таких матеріалах є його висока електропровідність, а також хімічна стійкість. Тому вибір благородних металів (срібло, золото або паладій) як матеріалу для наповнювача є очевидним. Водночас, згідно з [352], поріг перколяції для випадково розподілених в непровідній матриці частинок наповнювача становить 16 об'ємних або, зважаючи на різницю густин матеріалів, понад 60 масових відсотків, тобто вартість такого композитного матеріалу визначається вартістю наповнювача. Тому увага дослідників зосереджена як на пошуку нових альтернативних електропровідних наповнювачів, так і способів структурування частинок наповнювача в полімерній матриці. Зокрема, в [353] описаний нанокompозит, отриманий за методом пошарового складання (*layer-by-layer assembly*) тонких поліуретанових плівок, модифікованих AuNPs. Такий композит характеризується високою міцністю, а його електропровідність не знижується навіть після кількох тисяч циклів деформації. Однак, незважаючи на високу технологічність процесу отримання такого матеріалу, поріг перколяції для AuNPs становить близько 12–15 об'ємних відсотка (понад 70 % мас.), тобто вартість такого матеріалу є співмірною з вартістю золотого провідника.

Одним з широковідомих способів примусового структурування частинок наповнювача є додаткове внесення в полімерну композицію інертного компо-



нента [354], що, згідно з [355], дозволяє знизити поріг перколяції до 4 – 5 % об. Однак, недоліком такого способу є високий вміст наповнювача (в тому числі інертного) в композиті, що може негативно впливати на механічні характеристики полімерного матеріалу.

Ще одним способом структурування наповнювача в полімерній матриці є використання магнітного поля для впорядкування феромагнітного наповнювача. Як феромагнітний металевий компонент здебільшого використовують нікель завдяки його достатній питомій електропровідності та високій корозійній стійкості. Зокрема, в [356] показано, що використання зовнішнього магнітного поля під час полімеризації епоксидної композиції, наповненої мікрочастинками нікелю, дозволяє знизити поріг перколяції до ~5 %; в [357] зафіксовано, що додавання 0,5 % об. мікрочастинок нікелю суттєво підвищує електропровідність поліуретанової композиції, наповненої вуглецем; в [358] зовнішнє магнітне використане для структурування вуглецевих нанотрубок, модифікованих нанорозмірним нікелем тощо. У всіх таких випадках зафіксовано, що феромагнітний носій вирівнюється вздовж ліній магнітного поля формуючи таким чином ланцюжки провідності, що приводить до різкого зниження порогу перколяції. Водночас, для досягнення позитивного ефекту необхідним є прикладення магнітного поля власне під час затвердіння композиції, що не у всіх випадках є можливим, а тому актуальним є пошук нових електропровідних наповнювачів, здатних до самоорганізації в полімерних композиціях. З цієї точки зору наноструктури на основі нікелю володіють високим потенціалом завдяки їх достатньо високій стійкості до окиснення, а також унікальним магнітним властивостям, зокрема можливості отримувати широкий спектр наноструктур нікелю, які проявляють властивості як суперпарамагнетиків [359], так і магнітно-твердих матеріалів [360, 361].

#### 1.4.4 Антимікробні властивості AgNPs

Незважаючи на те, що здатність срібла пригнічувати розвиток широкого спектру хвороботворних бактерій є загальновідомою, на даний час в літературі

можна виділити величезний пласт публікацій, в яких досліджуються анти-мікробні властивості AgNPs. Такий інтерес дослідників до AgNPs викликаний багатьма факторами, серед яких особливо необхідно відмітити значно нижчу токсичність AgNPs порівняно з  $\text{Ag}^+$ .

Згідно з [362] значення мінімальної інгібуючої концентрації (МІК) та мінімальної бактерицидної концентрації (МБК) іонів срібла відносно різних мікроорганізмів знаходяться в межах 0,1...1,2 та 0,5...10 мг/л, що значно вище від норми (0,025 мг/л), встановленої Державною санітарно-епідеміологічною службою України [363]. Водночас, *in vivo*-дослідження впливу AgNPs на життєдіяльність тварин [364, 365] виявили нетоксичність препаратів на основі колоїдного срібла. Зокрема, в [364] показано, що основні показники життєдіяльності (приріст ваги, репродуктивна функція) білих мишей ICR не змінюються при пероральному прийомі колоїдного розчину срібла з концентрацією AgNPs 100 мг/л (~9 мг / кг / день). В [365] встановлено, що при дозі 10 мг / кг / день AgNPs накопичуються в селезінці та печінці лабораторних щурів, що спричинило відхилення біохімічних маркерів сироватки крові на 29 день прийому препарату, однак такі маркери відновилися на 89 день спостережень, а срібло повністю вимилося з організму. Схожі результати також представлені в [366] – показано, що AgNPs за їх вмісту відносно живої ваги 10 мг/кг практично не впливають на життєдіяльність мишей лінії BALB/c, однак одноразове внутрішньоочеревинне введення розчину з високою концентрацією AgNPs (близько 25 – 35 мг / кг) спричиняє сильне подразнення органів черевної порожнини, тобто, дані про токсичність AgNPs вимагають більш детального уточнення.

#### *Механізм антимікробної дії AgNPs*

Механізм антимікробної дії  $\text{Ag}^+$  є достатньо повно вивчений і описаний. Відомо [367], що інгібуюча дія іонів срібла здебільшого викликана реакціями комплексоутворення між  $\text{Ag}^+$  та фрагментами ДНК і/або мембрани клітин мікроорганізмів. Водночас, мікробіоцидна дія AgNPs на даний час широко

досліджується і дискутується в літературі. Зокрема, досить популярним поясненням дії AgNPs є «ефект троянського коня» (*Trojan-horse type mechanism*) [368], тобто малотоксичні частинки срібла, проникаючи всередину клітини, слугують джерелом іонів  $\text{Ag}^+$ , які спричиняють загибель мікроорганізмів [369]. Водночас, разом з роллю носія іонів срібла AgNPs можуть відігравати й роль каталізатора розпаду  $\text{H}_2\text{O}_2$ , підвищуючи таким чином концентрацію вільних радикалів, які згубно діють на життєдіяльність мікроорганізмів [370].

Окремо слід зазначити неоднозначний вплив розміру, форми та стабілізатора AgNPs на антимікробну активність отримуваних препаратів [371, 372], що свідчить про актуальність подальших досліджень в галузях дизайну AgNPs та наномедицини.

#### 1.4.5 Наночастинки металів як добавки до мастильних матеріалів [375, 379]

Одним із актуальних завдань сучасного машинобудування є раціональне застосування мастил, що в багатьох випадках визначає працездатність і довговічність машин. Складні умови експлуатації сучасних механізмів різко підвищили вимоги до змащувальних матеріалів. У результаті цього отримала подальший розвиток теорія змащувальної дії, особливо при граничному терті. Виникла необхідність глибшого вивчення механізмів і закономірностей механічного і фізико-хімічного впливу мастил з різним складом за різноманітних умов тертя. Особливе місце відводиться використанню присадок до змащувальних матеріалів (поверхнево- та хімічно-активних) і твердих мастил. Значна увага при цьому приділяється створенню нових нанорозмірних металевих і неметалевих додатків, комплексне застосування яких дозволяє досягнути синергії їх властивостей.

Зазвичай як антифрикційні добавки до мастил використовують наночастинки м'яких пластичних металів – міді, срібла, паладію, золота, олова свинцю тощо [373, 374]. Механізм дії таких додатків полягає в утворенні на контактній поверхні захисної плівки з низькими значеннями напруження зсуву та твердості. Водночас, через контакт двох різних металів (контактної поверхні та

матеріалу захисної плівки) в системі утворюється короткозамкнений гальванічний елемент, що може спричинити корозійне руйнування робочого тіла і / або захисної плівки при попаданні в робочий об'єм води. Зокрема, в [375] показано, що зростання концентрації AgNPs при терті у воді від 0,01 до 0,04 % мас. призводить до зростання коефіцієнту тертя пари «сталь–сталь», а також зношування поверхні. Тому, зважаючи на те, що в реальних системах завжди присутнє корозивне середовище, широкого практичного використання набули неметалеві антифрикційні та добавки, зокрема діалкілдітіофосфати цинку [376], жирні кислоти [377] чи багатоатомні спирти [378, 379]. Однак такі добавки є недовговічними, не можуть відігравати ролі «ремонтної композиції» при значному зношуванні деталей, а в окремих випадках (наприклад гліцерин) – формувати нерозчинні комплексні сполуки з іонами металів [379], що може призвести до заклинювання механізмів.

Тому на даний час увага дослідників зосереджена на тестуванні полікомпонентних добавок, які можуть відігравати подвійну роль – знижувати коефіцієнт тертя та зменшувати корозійне зношування деталей. Зокрема, показаний позитивний ефект спільного використання CuNPs і графену на тертя та зношування сталевих деталей [380], а в [381] показаний синергізм дії лубриканту на основі поліетиленгліколю та AgNPs, при чому позитивний ефект спостерігався при незначному вмісті срібла в композиції – близько 0,05 % мас.

Таким чином, вивчення можливостей використання металевих наночастинок як добавок до різного типу лубрикантів є перспективним напрямком прикладних досліджень.

## 1.5 Висновки до огляду літератури

Незважаючи на надзвичайно високий інтерес дослідників до нанооб'єктів, а також достатньо довгу історію досліджень в галузях колоїдної, а згодом і нанохімії, багато фундаментальних аспектів, які стосуються механізмів формування наносистем та їх властивостей, залишаються дискусійними. Одним з яскравих прикладів таких дискусій може бути невизначеність в питанні

механізму антимікробної дії AgNPs, тобто наносистеми, яка, напевне, на даний час є найбільш широко вивчена.

Також слід відмітити зростання кількості публікацій в галузі дослідження процесів формування біметалевих наночастинок, оскільки через надзвичайно велику кількість комбінацій «природа металу + співвідношення компонентів + спосіб синтезу» діапазон властивостей наносистем розширюється до нескінченності. Це створює передумови для постійного росту зацікавленості дослідників до полікомпонентних металевих наносистем, які в перспективі можуть знайти широке застосування практично у всіх галузях науки і техніки.

Окремо необхідно зазначити, що серед дослідників немає одностайності в трактуванні механізмів зародження та росту наночастинок металів за умов їх гомогенної нуклеації. На даний час в літературі конкурують два погляди на цю проблему – класичний ЛаМер-івський та ступеневий механізми формування критичного зародка. При чому, зазвичай кінетика та термодинаміка формування металевих наночастинок досліджується на прикладі інертних та благородних металів – золота, срібла, платини, іридію, що ж стосується інших d-елементів, то в літературі зустрічаються лише поодинокі публікації на цю тему.

Фрагментованими є також дослідження механізмів формування наночастинок за умов їх гетерогенної нуклеації – більшість авторів задовольняється лише якісним описом фізико-хімічних перетворень і лише окремі публікації присвячені вивченню власне кінетичних та термодинамічних закономірностей формування металевих наночастинок в таких гетерогенних системах.

Така неузгодженість значно ускладнює розробку прогнозованих методів синтезу наночастинок металів, адже глибоке розуміння фізико-хімії перетворень в реакційних системах є основою дизайну нових речовин і матеріалів.

Таким чином, одним з ключових завдань фізичної хімії наносистем є встановлення механізмів формування наночастинок металів в гомогенних та гетерогенних середовищах з метою створення наукових основ для розробки контрольованих методів синтезу нанорозмірних (полі)металевих наноструктур з наперед визначеними властивостями.

## РОЗДІЛ 2. ВИХІДНІ РЕЧОВИНИ, МЕТОДИКИ АНАЛІЗІВ ТА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

### 2.1 Характеристика вихідних речовин

Для синтезу нанорозмірних частинок використовувалися солі металів, основні характеристики яких приведені нижче:

– нітрат срібла  $\text{AgNO}_3$  використовувався марки «х. ч.», замовлений за каталогом фірми «Сфера Сім» (Україна) з вмістом основної речовини  $\geq 99,8 \%$ .

– сульфат міді 5-водний  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$  використовувався марки «ч. д. а.», замовлений за каталогом хімічних реактивів ТЗОВ «Сфера Сім» з вмістом основної речовини  $\geq 99,5 \%$ .

– ацетат нікелю  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$  використовувався марки «х. ч.», замовлений за каталогом фірми «Сфера Сім» (Україна) з вмістом основної речовини  $\geq 99,8 \%$ .

Для створення лужного середовища в процесі синтезу наночастинок металів використовувався натрію гідроксид  $\text{NaOH}$  (стандарт-титр, ПрАТ «Харківреахім» (Україна)) та калію гідроксид  $\text{KOH}$  («ч. д. а.», замовлений за каталогом хімічних реактивів ТЗОВ «Сфера Сім» з вмістом основної речовини  $\geq 78,0 \%$ ).

Як стабілізатори  $\text{AgNPs}$  використовувалися цитрат натрію («ч. д. а.», замовлений за каталогом ТЗОВ «Сфера Сім» з масовою часткою основної речовини  $\geq 98 \%$ ) та  $\text{NaPA}$  ( $M = 2000$ , замовлений за каталогом Sigma-Aldrich).

Як комплексоутворювач при синтезі наночастинок міді використовувалася динатрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (Трилон-Б) (стандарт-титр, ПрАТ «Харківреахім» (Україна)).

Як розчинник при синтезі наночастинок металів використовувався етиленгліколь («Сфера Сім», Україна,  $\geq 99\%$ ), який переганяли при атмосферному тиску. Для проведення досліджень використовували фракцію з температурою перегонки  $197\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $n_{D20}=1,431(1)$ .

Як відновник при синтезі моно- і біметалевих наночастинок використовувався гідразин гідрат  $\text{N}_2\text{H}_4 \times \text{H}_2\text{O}$  марки «ч.», замовлений за каталогом фірми «Система Оптимум» (Україна) з вмістом основної речовини  $\geq 99,8\%$ .

Як комплексний реагент – відновник та стабілізатор – при «зеленому» синтезі AgNPs використовувався рамноліпідний біокомплекс (РБК) та рамноліпід (РЛ), які є продуктами життєдіяльності бактерій *Pseudomonas* sp. PS-17. РБК був синтезований і виділений за методикою, описаною в [382]. РЛ виділяли з РБК за методикою, описаною в [383]. Продукти надані для досліджень завідувачем відділу хімії і біотехнології горючих копалин Відділення ФХГК ІнФОВ НАН України д. т. н., проф. Карпенко О. В.

Для приготування електропровідних композицій за методом змішування у розчині як плівкоутворювач використаний нефракціонований кополімер метилметакрилату (ММА,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$  замовлений за каталогом хімічних реактивів «Мерс» з наступними характеристиками: густина ( $d_4^{20}$ ) =  $0,942\text{ г/см}^3$ , вміст основної речовини  $\geq 99\%$ ) і бутилметакрилату (БМА,  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{--CO--O--C}_4\text{H}_9$  з наступними характеристиками:  $T_{\text{кип.}} = 436\text{ К}$ ;  $d_4^{20} = 0,8950$ . Вміст основного продукту становив  $\geq 99, \%$ ).

Кополімер був синтезований методом суспензійної полімеризації [384] при  $80\text{ }^\circ\text{C}$  за масового співвідношення мономерів 1 : 1. Ініціатором кополімеризації слугував пероксид бензоїлу (ПБ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{--C}(\text{O})\text{--O--O--C}(\text{O})\text{--C}_6\text{H}_5$ ).

Як розчинник для плівкоутворювача використовувався бутилацетат («Система Оптимум», Україна,  $98\%$ ) без додаткової очистки.

Модельним субстратом для дослідження кінетики окиснення органічних речовин молекулярним киснем використовувався кумен  $\text{C}_9\text{H}_{12}$  замовлений за каталогом фірми «ТСІ» з вмістом основної речовини  $>99,8\%$ .

Як ініціатор процесу окиснення кумену молекулярним киснем використовувався  $\alpha,\alpha$ -діізобутіронітрил (АІБН)  $C_8H_{12}N_4$  замовлений за каталогом фірми «Acros Organics» з вмістом основної речовини 98 %.

## 2.2 Методики проведення експериментальних досліджень

### 2.2.1 Методика проведення кінетичних досліджень

Дослідження кінетики формування моно- та біметалевих наносистем проводилися у Відділенні ФХГК ІнФОВ НАН України з використанням сконструйованих лабораторних установок, опис яких наведений нижче.

#### 2.2.1.1 Дослідження кінетики формування AgNPs методом фотоколориметрії

Кінетика формування AgNPs за методом фотоколориметрії вивчалася з використанням фотоколориметра «Type KF-77» (ZALIMP, Poland), обладнаному аналогово-цифровим перетворювачем MTech ADC-24-3 (Україна) з частотою фіксації даних 10 Гц при довжині хвилі падаючого променя 400 нм. Реакцію проводили в термостатованій кварцовій кюветі з довжиною оптичного шляху 1 см. Перемішування робочого розчину здійснювали з використанням магнітної мішалки.

#### 2.2.1.2 Дослідження зміни концентрації $Ag^+$ методом прямої потенціометрії

Зміну концентрації іонів срібла при синтезі AgNPs у водних розчинах та при синтезі біметалевих наносистем Ni-Ag фіксували за методом прямої потенціометрії з використанням іонселективного електроду «ЕЛІС-131 Ag». Електродом порівняння слугував насичений хлорсрібний електрод, під'єднаний до реакційної суміші через сольовий місток, заповнений 10 % розчином  $KNO_3$  з додаванням 5 % агар-агару. Зміну потенціалу системи фіксували з використанням потенціостату ПІ-50-1 та аналогово-цифрового перетворювача з частотою



фіксації даних 1 Гц. Перед кожним експериментом проводилося калібрування іонселективного електроду щонайменше за 5-ма точками в межах досліджуваних концентрацій  $\text{AgNO}_3$ .

2.2.1.3 Дослідження кінетики формування NiNPs за умов їх гомогенної нуклеації

Кінетику формування NiNPs в розчинах етиленгліколю за умов їх гомогенної нуклеації досліджували за методом турбідиметрії при довжині хвилі падаючого променя 650 нм з використанням лабораторної установки, описаної в п. 2.2.1.1. Конверсія реакції визначалася як відношення біжучої оптичної густини розчину до максимально досяжної.

2.2.1.4 Дослідження кінетики формування CuNPs за умов їх гомогенної нуклеації

Кінетика формування CuNPs за умов їх гомогенної нуклеації вивчалася за волюмометричним методом з використанням установки, яка працює в умовах змінного тиску [385, 386] і складається з скляного термостатованого реактора, з'єданого з U-подібним рідинним манометром через конденсатор Діброта. Загальний об'єм реактора становив 250 мл, об'єм реакційної суміші – 100 мл, U-подібний манометр був відкалібрований в межах 0,1 – 10 мл. Об'єм виділеного газу приводили до «нормальних умов» за формулою:

$$V = (V_S - V_R + V_t) \cdot \frac{\rho g \Delta h + P_A}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T_S} \quad (2.1)$$

Тут  $V_S$  – загальний об'єм системи,  $V_R$  – об'єм реакційної суміші,  $V_t$  – об'єм виділеного газу за показами U-подібного манометра,  $\rho g \Delta h$  – гідростатичний тиск,  $P_A$  і  $P_0$  – значення атмосферного і «нормального» тиску відповідно,  $T_0$  і  $T_S$  – «нормальна» і середня в системі температури.

#### 2.2.1.5 Дослідження кінетики формування NiNPs в гетерогенних системах

Кінетику відновлення  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  гідрaziном в розчинах «вода/етиленгліколь» досліджували з використанням волюмометричної установки, аналогічної до описаної в [387] і складається з термостатованого реактора, обладнаного ін'єктором і магнітною мішалкою та з'єднаного з ємністю з нижнім тубусом, наповненою водою. Після змішування реагентів установку герметизували та відкривали кран на нижньому тубусі ємності для самоплинного витікання води. Відповідно, об'єм виділеного в результаті реакції газу фіксували за об'ємом води, яка витікала з нижнього тубуса ємності.

#### 2.2.1.6 Дослідження кінетики окиснення кумену молекулярним киснем

Кінетику ініційованого АІБН аеробного окиснення кумену в присутності нанокаталізаторів вивчали з використанням волюмометричної установки, описаної в п. 2.2.1.4. Загальний об'єм реактора становив 5 мл, об'єм реакційної суміші – 1 мл, U-подібний манометр був відкалібрований в межах 0,02 – 2 мл.

#### 2.2.2 Електрохімічний синтез AgNPs

Електрохімічний синтез наночастинок срібла проводили на експериментальній базі кафедри хімії і технології неорганічних речовин Національного університету «Львівська політехніка». AgNPs отримували за методом електролізу з використанням срібних «жертвних анодів» за умов реверсного струму ( $U = 6 \text{ В}$ , частота зміни полярності струму становила 1 Гц) в розчинах стабілізаторів різної природи [122].

Як «жертвні» аноди використані срібні пластини розміром  $150 \times 10 \times 0,5 \text{ мм}$ , чистота 99,99 %.

### 2.2.3 Синтез моно- та біметалевих нанопорошків нікелю, міді і срібла в гетерогенних системах

Моно- та біметалеві наночастинки нікелю, міді і срібла синтезували відновленням свіжоприготованого відповідного гідроксиду або суміші гідроксидів надлишком гідразину в термостатованому реакторі, обладнаному механічною мішалкою пропелерного типу в середовищі вода/етиленгліколь за різного їх співвідношення. В термостатований реактор поміщали 25 – 50 мл розчинів солей металів в етиленгліколі чи воді. Після досягнення робочої температури до реакційної суміші додавалася визначена кількість розчину NaOH та після утворення однорідної пульпи додавалася визначена кількість  $N_2H_4$ . Про завершення реакції свідчило утворення чорного осаду та його коагуляція.

### 2.2.4 Виділення наночастинок металів в твердий стан

Моно- та біметалеві наночастинки срібла і міді виділялися центрифугуванням реакційної суміші при  $15000 \text{ хв}^{-1}$  впродовж 15 хв. з використанням центрифуги K-24 D («MLV Zentrifugenbau Engelsdorf», Німеччина)

Моно- та біметалеві наночастинки на основі нікелю відділяли від реакційної суміші з використанням магніту і промивали надлишком дистильованої води.

Отримані осади висушували в ексікаторі при пониженому тиску за кімнатної температури.

### 2.2.5 Методики дослідження форми, розміру, структури і властивостей металевих наночастинок

#### *Електронна мікроскопія*

Дослідження форми, розміру і елементного складу синтезованих наночастинок металів проводилися за методами сканівної та трансмісійної електронної мікроскопії з використанням електронних мікроскопів:

– SEM: EVO–40XVP (Carl Zeiss) (прискорювальна напруга 0,2–30 кВ) із системою енергодисперсійного X-променевого мікроаналізу (EDX) INCA Energy 350 та аналітичний FE-SEM мікроскоп Hitachi SU-70;

– ТЕМ: JEM-I230 (JEOL, Японія, прискорювальна напруга 80 кВ), Zeiss Libra 120 (прискорювальна напруга 80–120 кВ), FEI TecnaiF30 (прискорювальна напруга 300 кВ).

Електронно-мікроскопічні зображення опрацьовували з використанням програми AxioVision V 4.8.2.0 [388].

### *X-променевий аналіз*

Структуру і фазовий склад отриманих наночастинок досліджували методом порошкової дифракції X-променів з використанням дифрактометрів ДРОН–2.0 з Fe–K $\alpha$  випромінюванням, ДРОН–3.0 з Cu–K $\alpha$  випромінюванням та Bruker D8 Advance (Cu–K $\alpha$  випромінювання), оснащеного PSD-детектором LynxEye з Ni-фільтром. Отримані дифрактограми аналізувалися повнопрофільним уточненням за методом Рітвельда з використанням програмних пакетів WinCSD [389], FullProf (Version June-2015) [390] та TOPAS [391].

Середній розмір кристалітів  $L$  розраховувався за рівнянням Шеррера [392]:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (2.2)$$

де  $\beta$  – ширина рефлексу на половині його висоти;  $K$  – коефіцієнт форми частинок;  $L$  – середній розмір кристалітів;  $\lambda$  – довжина хвилі X-випромінювання;  $\theta$  – кут дифракції.

### *Малокутове розсіювання X-променів*

Дослідження малокутового розсіювання X-променів проводили на базі кристалографічного центру Університету Меріленду (Коледж-Парк, США) з використанням системи Xeuss (Xenocs, США) з наступними характеристиками:

детектор Pilatus 300; випромінювання Cu-K $\alpha$  (GeniX<sup>3D</sup> з коліаторними щілинами 0,5×0,5 мм<sup>2</sup>); відстань від детектора до зразка становила 2,5 м. 2D-зображення інтегрували, отримуючи криві розсіювання.

Для розрахунку функції розподілу частинок за розмірами використаний метод дотичних. Цей метод ґрунтується на безпосередньому аналізі кривої інтенсивності розсіювання  $I(s)$ , оскільки в діапазоні малих кутів інтенсивність розсіювання монодисперсною ізотропною системою частинок описують формулами Гінье [393], що дає змогу визначити інваріанти кривих малокутового розсіювання  $I(0)$  та  $Rg$ .

Відхилення від лінійної залежності типу  $I(s) = I(0)\exp\left(-\frac{1}{3}s^2 Rg^2\right)$  засвідчують наявність в речовині розсіювальних центрів різного розміру. Отож, для полідисперсної системи дискретно розподілених частинок інтенсивність малокутового розсіювання в наближенні Гінье можна описати такою формулою:

$$I(s) = \sum_k I_k(0) e^{\left(-\frac{1}{3}s^2 Rg_k^2\right)}, \quad (2.3)$$

де  $I_k(0)$  – квадрат повної довжини розсіювання,  $Rg_k$  – електронний радіус інерції  $k$ -ої фракції частинок.

У цьому випадку залежність (2.3) має нелінійний характер, однак для конкретної фракції частинок, інтенсивність розсіювання описують законом Гінье:

$$I_k(s) = I_k(0) \exp\left(-\frac{1}{3}s^2 Rg_k^2\right) \text{ та} \\ \ln I_k(s) = \ln I_k(0) - \frac{1}{3}s^2 Rg_k^2 \quad (2.4)$$

Внесок у розсіювальний об'єм частинок  $k$ -ої фракції пропорційний до  $\frac{I_k(0)}{Rg_k^3}$ , таким чином об'ємну частку розсіювальних неоднорідностей розраховували за формулою:

$$m_k = \frac{I_k(0)/Rg_k^3}{\sum_k I_k(0)/Rg_k^3} \quad (2.5)$$

Відповідно, з врахуванням розподілу Гауса, функцію розподілу частинок можна подати у вигляді:

$$F(Rg) = \frac{2}{\sqrt{Rg_k}} \sum_k \frac{m_k}{Rg_k} \exp\left[-\frac{(Rg - Rg_k)^2}{Rg_k^2}\right] \quad (2.6)$$

#### *Визначення питомої площі нанопорошків металів*

Значення питомої площі нанопорошків металів визначали з використанням аналізатора поверхні Quantachrome Autosorb-1, адсорбатом слугував азот. Отримані експериментальні криві адсорбції опрацьовували з використанням програмного забезпечення Quantachrome® ASiQwin™.

#### *Дослідження магнітних властивостей нанопорошків на основі нікелю*

Значення питомої намагнічуваності насичення та коерцитивної сили синтезованих нанопорошків на основі нікелю досліджували на базі Французького національного центру наукових досліджень (French National Centre for Scientific Research, Париж, Франція) з використанням комплексної системи для дослідження фізичних властивостей матеріалів (Physical Properties Measurement System, PPMS-9T) (Quantum Design, США) за температури 10 і 300 К.

### 2.2.6 Методики проведення квантово-хімічних розрахунків

#### *Оптимізація кластерів срібла*

Квантово-хімічні розрахунки термодинамічних параметрів  $Ag^0$ ,  $Ag^+$  та їх нанокластерів проводили в DFT наближенні з використанням гібридного функціоналу густини B3LYP [394, 395] та DGDZVP повноелектронного валентно-розщепленого базисного набору з добавкою поляризаційних функцій [396], що реалізовані в комплексі програм структурної хімії GAUSSIAN09

[397]. Проводилась повна оптимізація нанокластерів  $Ag_n^0$ ,  $Ag_n^+$  ( $n = 2-4$ ) з метою отримання конфігурацій нанокластерів з мінімальною енергією, після чого проводився розрахунок частот гармонічних коливань та термодинамічних параметрів. Отримані після оптимізації молекулярної геометрії стаціонарні точки поверхні потенціальної енергії (ППЕ) нанокластерів  $Ag_n^0$ ,  $Ag_n^+$  ( $n = 3-4$ ) були визначені як мінімуми в тому випадку, коли для них були відсутні від'ємні значення аналітичних гармонічних коливальних частот.

Адекватність вибраного DFT методу та базисного набору оцінювали за відповідністю значень відомих експериментальних величин потенціалу іонізації (IP)  $Ag^0$  і  $Ag_2^0$ , які становлять 7,574 еВ і 7,60 еВ відповідно [398], та розрахованих методами квантової хімії з базисним набором DGDZVP. Розраховані з використанням різних методів та базисних наборів значення IP для  $Ag^0$  і  $Ag_2^0$  наведені в Табл. 2.1 – 2.3.

Таблиця 2.1

Вплив методу DFT на значення IP для  $Ag^0$ 

	IP, еВ	$\Delta IP$ , %
B3P86/DGDZVP	7.788	2.8
<b>B3LYP/DGDZVP</b>	<b>7.384</b>	<b>-2.5</b>
X3LYP/DGDZVP	7.339	-3.1
O3LYP/DGDZVP	7.055	-6.9
UB3PW91/DGDZVP	7.205	-4.9
UmPW1PW91/DGDZVP	7.120	-6.0
UBHandHLYP /DGDZVP	6.942	-8.3
MP2/DGDZVP	6.252	-17.5

Таблиця 2.2

Вплив базисного набору на значення IP для  $Ag^0$ 

	IP, еВ	$\Delta IP$ , %
B3LYP/3-21G	6.803	-10.1
<b>B3LYP/DGDZVP</b>	<b>7.384</b>	<b>-2.5</b>
B3LYP/QZVP	9.093	20.1
B3LYP/ SDD	7.974	5.3
B3LYP/ SDDAll	7.974	5.4
B3LYP/LANL2DZ	7.752	2.4
B3LYP/CEP-31G	7.792	2.9
B3LYP/CEP-121G	7.792	2.9

Таблиця 2.3

Вплив методу DFT на значення IP для  $\text{Ag}_2^0$ 

	IP, eB	$\Delta\text{IP}$ , %
<b>B3LYP/DGDZVP</b>	<b>7.26577</b>	<b>-4.4</b>
X3LYP/DGDZVP	7.22577	-4.9
O3LYP/DGDZVP	6.86549	-9.7
UB3PW91/DGDZVP	4.17998	-45.0
UmPW1PW91/DGDZVP	6.9395	-8.7
UBHandHLYP /DGDZVP	4.52175	-40.5
MP2/DGDZVP	5.13674	-32.4

Додатково слід відмітити надзвичайно добру кореляцію між розрахованими та відомими значеннями IP для кластерів  $\text{Ag}^0 - \text{Ag}_4^0$  (Рис. 2.1), що також свідчить на користь використаного методу розрахунків.

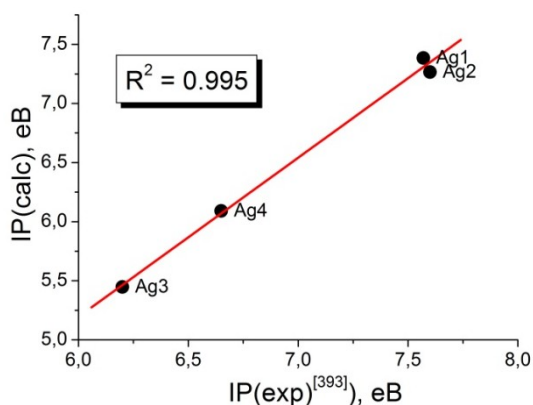


Рис. 2.1. Кореляція між розрахованими та відомими з літератури значеннями IP для  $\text{Ag}^0 - \text{Ag}_4^0$ . Значення IP(ехр) взяті з [398].

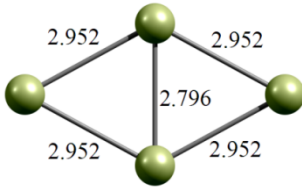
Ще одним доказом коректності використання набору B3LYP/DGDZVP для квантово-хімічних розрахунків є задовільна узгоджуваність між розрахованими максимумами ІЧ-спектрів для  $\text{Ag}_3^+$  і  $\text{Ag}_4^+$  та експериментально визначеними [399] для кластерів  $\text{Ag}_3^+ - \text{Ar}$  і  $\text{Ag}_4^+ - \text{Ar}$  (Табл. 2.4).

Таблиця 2.4

Позиції максимумів ІЧ-спектрів для заряджених кластерів срібла,  $\text{cm}^{-1}$ 

<b>B3LYP/DGDZVP <math>\text{Ag}_3^+</math></b>	
$\text{Ag}_3^+$	$\text{Ag}_3^+ - \text{Ar}$ [399]
94.2	125–130
94.4	
<b>138.1</b>	



<b>B3LYP/DGDZVP Ag<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	
	
Ag <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ag <sub>4</sub> <sup>+</sup> -Ar [399]
15.2	140–145
56.6	
64.2	
71.7	
97.4	
134.6	

### *Оптимізація комплексних сполук срібла та нікелю*

Оптимізацію комплексних сполук срібла і нікелю з гідразином та рамноліпідом проводили напівемпіричним методом PM7, який реалізований в програмі MOPAC2016 [400]. Параметром оптимізації була загальна електронна енергія молекул. Вплив середовища (етиленгліколь) враховували за методом COSMO [401].

Для побудови вихідних zmt-матриць для GAUSSIAN і MOPAC, а також для візуалізації отриманих результатів використані програми Avogadro [402] і Jmol [403].

### 2.2.7. Методика дослідження спектрів поглинання розчинів нікелю

Для встановлення імовірного перебігу хімічних перетворень досліджено спектри поглинання розчинів нікелю в присутності гідроксиду натрію та гідразину з використанням однопроменевого спектрофотометру УФ–видимого діапазону Uv-mini-1240 (Shimadzu Corp., Kyoto, Japan) (досліджуваний діапазон 190 – 1100 нм з використанням кварцової кювети з довжиною оптичного шляху  $l = 1,0$  см).

Для встановлення константи стійкості утворюваного комплексу нікелю з гідразином, використано метод ізомолярних серій, а також метод, що базується

на побудові кривої пересичення [404]. Значення констант стійкості комплексних сполук розраховували за рівнянням:

$$\lg K_{cm} = \lg \frac{(O.D_x^\lambda - O.D_0^\lambda)(O.D_{max}^\lambda - O.D_0^\lambda)^n}{(O.D_{max}^\lambda - O.D_x^\lambda) \cdot C_{Me}^n} - n \cdot \lg(p \cdot (O.D_{max}^\lambda - O.D_0^\lambda) - n \cdot (O.D_x^\lambda - O.D_0^\lambda)) \quad (2.7)$$

де  $O.D_x^\lambda$ ,  $O.D_{max}^\lambda$  – значення оптичної густини за данного та максимального співвідношення  $[Ni^{2+}]/[N_2H_4]$  відповідно;  $O.D_0^\lambda$  – початкове значення оптичної густини, обумовлене поглинанням незакомплексованих іонів нікелю;  $C_{Me}$  – концентрація ацетату нікелю;  $n$  – визначається за точкою перегину кривої насичення;  $p$  – кратність надлишку гідрозину відносно іонів нікелю.

2.2.8 Методика дослідження електрохімічного гідрування-дегідрування нанопорошків на основі нікелю

Дослідження електрохімічного гідрування-дегідрування нанопорошків на основі нікелю проводили на експериментальній базі відділу водневих технологій та матеріалів альтернативної енергетики Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України за методикою, описаною у [405].

Загалом, електродні матеріали на основі нанопорошків виготовлялися їх пресуванням (тиск  $10 \text{ тон/см}^2$ ) в таблетки ( $d = 12 \text{ мм}$ ). Отримані таблетки впресовували у нікелеву губку із фіксованим провідником.

Зарядно-розрядні характеристики отриманих електродів досліджувалися в триелектродній комірці в  $6 \text{ моль/л}$  розчині КОН. Як протиелектрод використано платинову дротину, а електродом порівняння слугував аргентум-хлоридний електрод, з'єднаний з системою через агаровий місток. Дослідження циклічної стабільності проводили гальваностатично при густині струму  $100 \text{ мА/г}$  за кімнатної температури. Потенціал заряду-розряду був обмежений в інтервалі від  $-0,6$  до  $-1,2 \text{ В}$  відносно  $Ag/AgCl$  електроду. Моніторинг даних та їх запис здійснювався з допомогою програмного забезпечення PGStat8.

### 2.2.9. Методика приготування електропровідних композицій

Для приготування електропровідних композицій 0,4 г кополімеру розчиняли в 1,5 мл бутилацетату, після чого при постійному перемішуванні додавали визначену наважку наночастинок нікелю і поміщали на 30 хв в ультразвукову ванну «Кристалл–2М» для гомогенізації композиції. Отриману композицію рівномірно наносили на скляну пластинку з приєднаними алюмінієвими контактами і висушували 2 год при 90 °С. Об'ємна частка ( $\varphi$ ) наповнювача розраховувалася за рівнянням:

$$\varphi = \frac{m(\text{Ni})/\rho_{\text{Ni}}}{m(\text{Ni})/\rho_{\text{Ni}} + m(\text{pol})/\rho_{\text{pol}}} \quad (2.8)$$

де  $m(\text{Ni})$ ,  $\rho_{\text{Ni}}$ ,  $m(\text{pol})$  і  $\rho_{\text{pol}}$  – маса і густина металевого нікелю та кополімеру відповідно.

Густина кополімеру визначали пікнометричним методом.

### 2.2.10. Дослідження електропровідності наноконкомпозитів

Для дослідження електропровідності металополімерних наноконкомпозитів отриманих за методом змішування у розчині, рідку композицію рівномірно наносили на скляну пластинку з приєднаними алюмінієвими контактами (Рис. 2.2) і висушували протягом 2 год при 90 °С.

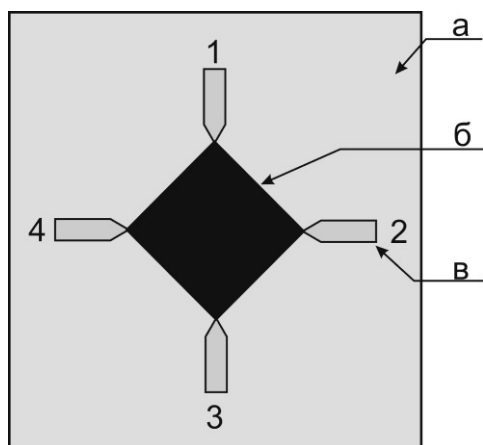


Рис. 2.2. Схематичне зображення зразку для вимірювання плівкового (двовимірного) опору: а – скляна підкладка; б – композиція; в – контакти

Плівковий (двовимірний) опір ( $\rho_s$ , Ом) композицій вимірювали за кімнатної (22 °С) температури за методом Ван дер Пау [406]. Питомий опір ( $\rho$ , Ом·м) композитів розраховували за формулами (2.9) – (2.13):

$$R_{12,34} = \frac{U_{34}}{I_{12}} \quad (2.9)$$

$$R_{23,41} = \frac{U_{41}}{I_{23}} \quad (2.10)$$

$$e^{-\pi R_{12,34}/\rho_s} + e^{-\pi R_{23,41}/\rho_s} = 1 \quad (2.11)$$

При  $R_{12,34} \approx R_{23,41}$  можна вважати, що

$$\rho_s = \frac{\pi \cdot (R_{12,34} + R_{23,41})}{2 \cdot \ln 2} \quad (2.12)$$

Відповідно

$$\rho = \rho_s \cdot \ell \quad (2.13)$$

Тут  $\rho_s$  – двовимірний (площинний) питомий опір плівки,  $\ell$  – товщина плівки композиту,  $U_{ij}$  і  $I_{ij}$  – значення напруги і сили струму на відповідних контактах (Рис. 2.2).

### 2.2.11 Дослідження антимікробних властивостей AgNPs

Антимікробну активність синтезованих AgNPs оцінювали за значеннями мінімальної інгібуючої концентрації (МІК). МІК – це найнижча концентрація антимікробних препаратів, яка пригнічує ріст досліджуваних мікроорганізмів після їхньої інкубації в мікропланшеті з круглим дном з 24 лунками при температурі 37 °С впродовж 20 годин. Для того, щоб визначити мінімальну бактерицидну концентрацію (МБК), субкультури висівають на агарових пластинах на середовищі без інгібіторів з кожної пробірки з серії досліджень МІК, після інкубації при 37 °С впродовж 20 годин [407].

### 2.2.12 Методики проведення трибологічних досліджень

Дослідження ефективності синтезованих нанододатків до антифрикційних композицій проводили на експериментальній базі Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України (Львів, Україна). Трибологічні дослідження пар тертя за граничного тертя ковзання проводили за схемою «диск–колодка» з використанням установки СМЦ-2 за контактних навантажень 2–12 МПа. Основою для антифрикційних композицій слугували мінеральні мастила І–20 та М10Г2к [379].

Дослідження трибокорозійної та трибологічної поведінки (зміни компромісного потенціалу та коефіцієнта тертя в часі) пар «сталь-сталь» проводилися за схемою тертя «кулька-площина» з використанням установки, яка описана в [408]. Основою для антифрикційних композицій слугували мінеральні мастила І–20 та ТНК Trans KP 80W–85.

## РОЗДІЛ 3 ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ НАНОЧАСТИНОК МЕТАЛІВ В РОЗЧИНАХ ЗА УМОВ ЇХ ГОМОГЕННОЇ НУКЛЕАЦІЇ

Синтез наночастинок металів (MNPs) за умов їх гомогенної нуклеації є одним з найбільш широко використовуваних і одним із найдавніших методів отримання колоїдних розчинів металів [43]. На даний час існує величезна кількість публікацій, які присвячені проблемам отримання колоїдних розчинів металів, властивостей MNPs та їх перспективного застосування. Водночас, незважаючи на численні прецизійні дослідження, механізм утворення MNPs за умов їх гомогенної нуклеації залишається дискусійним. Яскравим прикладом такої дискусії можна вважати статті проф. Мартіна (*Martin, J. D.*) [409] та проф. Фінке [410], в яких автори аргументують різні підходи до опису механізму формування MNPs. Зокрема, проф. Мартін наголошує на доцільності використання класичного підходу до пояснення феномену формування нової фази та опису кінетики процесу з використанням рівняння Джонсона-Мела-Аврамі-Колмогорова (ЖМАК) і навпаки, проф. Фінке відстоює власний підхід до опису кінетики формування MNPs, в основі якого є припущення про безперервну (або пролонговану) нуклеацію та автокаталітичний ріст наночастинок (див. Розділ 1.1.2.2).

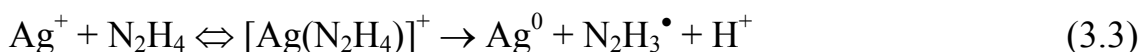
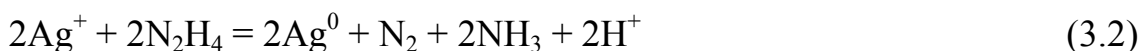
Таким чином, можна зробити висновок, що незважаючи на довгу історію дослідження процесів формування MNPs, дослідження кінетики і механізмів реакцій відновлення іонів металів в розчинах є надзвичайно актуальним.

Тому метою даного розділу було дослідження кінетичних закономірностей відновлення іонів срібла, міді та нікелю гідратином і вивчення впливу умов синтезу на характеристики отримуваних MNPs.

### 3.1 Синтез AgNPs у розчинах етиленгліколю [413]

#### 3.1.1 Кінетичні закономірності формування AgNPs в етиленгліколі

Наночастинки срібла синтезували за реакцією відновлення нітрату срібла гідразином в середовищі етиленгліколю за відсутності стабілізатора при 25 °С. Хімізм (рівняння 3.1, 3.2) та елементарні перетворення (3.3 – 3.5), які відбуваються в такій системі детально досліджені в [201, 202] і можуть бути записані як



Згідно з [201, 202] процеси (3.1) і (3.2) відбуваються в системі паралельно, при чому частка реакції (3.1) є переважаючою. Тому, з метою забезпечення надлишку гідразину в системі були вибрані наступні вихідні концентрації реагентів:  $[\text{AgNO}_3]_0 = (1 - 3) \times 10^{-4}$  моль/л і  $[\text{N}_2\text{H}_4]_0 = 3 \times 10^{-4}$  моль/л. Кінетика накопичення AgNPs досліджувалася з використанням методу фотоколориметрії [411] (Розділ 2.2.1.1). Виявлено (рис. 3.1, а), що кінетичні криві є S-подібними, що вказує на автокаталітичний характер процесу, причому початкова ділянка (індукційний період) кінетичної кривої відповідає стадії утворення зародків, а подальше швидке зростання оптичної густини розчину – стадії їх росту. За кінетичними кривими розраховані значення часу ( $t_{ind}$ ) індукційного періоду реакції та максимальної швидкості  $(dP/dt)_{max}$  росту наночастинок срібла (Табл. 3.1). Водночас, оскільки кінетичні криві процесу є S-подібними, а концентрацією  $\text{N}_2\text{H}_4$  можна знехтувати, то отримані експериментальні дані можна оптимізувати з використанням схеми **FW-2** (див. рівняння 1.31, Розділ 1.1.2.2) приймаючи за **V** конверсію реакції.

$$\ln \frac{a}{1-a} = k_g [A]_0 t + \ln \left( \frac{k_{1,obs}}{[A]_0 k_g} \right) \quad (3.6)$$

Тут  $a = O.D._t / O.D._{max}$  – конверсія реакції,  $O.D._t$  і  $O.D._{max}$  – оптична густина розчину в час  $t$  і максимальна відповідно,  $[A]_0$  – вихідна концентрація нітрату срібла.

Спостережувані константи швидкостей реакцій зародження  $k_{1,obs}$  і росту  $k_g$  AgNPs розраховували за лінійними анаморфозами кінетичних кривих в координатах рівняння (3.6), а також безпосередньо за кінетичними кривими з використанням програми COPASI [412]. Слід зазначити, що для кожної умови проведення експерименту записували не менше 5 кінетичних кривих, а результати оптимізації усереднювалися. При чому результати розрахунків  $k_{1,obs}$  і  $k_g$  як за методом найменших квадратів (рівн. 3.6), так і з використанням COPASI практично не відрізнялися між собою.

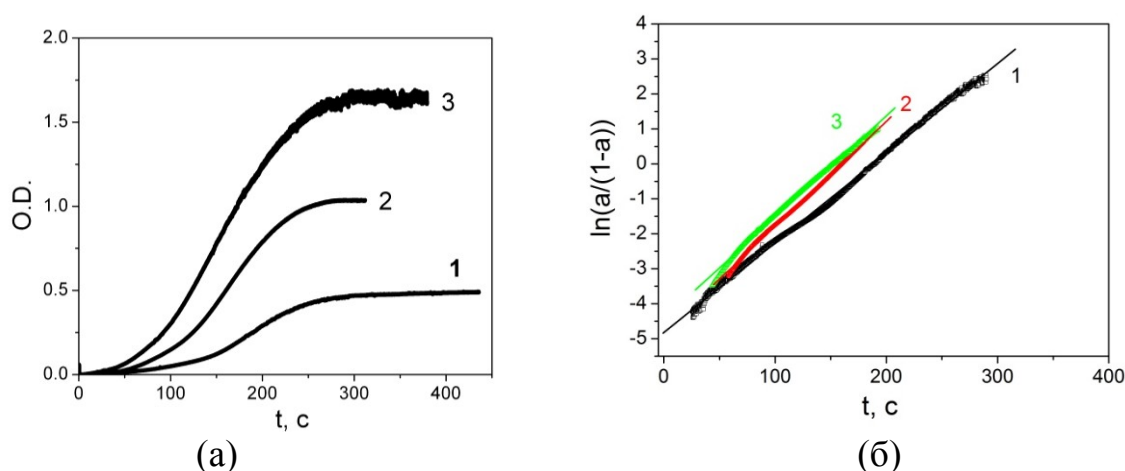


Рис. 3.1. Кінетичні криві формування AgNPs (а) та їх анаморфози в координатах рівняння (3.6) (б) за вихідних концентрацій  $AgNO_3$ : (1) –  $1 \times 10^{-4}$ ; (2) –  $2 \times 10^{-4}$ ; (3) –  $3 \times 10^{-4}$  моль/л

Таблиця 3.1

#### Кінетичні параметри формування AgNPs в етиленгліколі

$[AgNO_3]_0$ , моль/л	$t_{ind}$ , с	$(dP/dt)_{max}$ , $c^{-1}$	$k_{1,obs}$ , $c^{-1}$	$k_g$ , $л \times моль^{-1} \times c^{-1}$
$1 \times 10^{-4}$	$135 \pm 13$	$0,059 \pm 0,002$	$(1,4 \pm 0,7) \times 10^{-4}$	$235 \pm 7$
$2 \times 10^{-4}$	$86 \pm 16$	$0,084 \pm 0,019$	$(2,9 \pm 0,6) \times 10^{-4}$	$168 \pm 38$
$3 \times 10^{-4}$	$60 \pm 14$	$0,12 \pm 0,02$	$(32 \pm 0,3) \times 10^{-4}$	$161 \pm 25$



Як і слід було очікувати, тривалість індукційного періоду реакції зменшується з ростом концентрації  $\text{AgNO}_3$ , а максимальна швидкість процесу зростає (табл. 3.1). Також виявлено, що значення спостережуваних констант швидкостей нуклеації і росту  $\text{AgNPs}$  дещо змінюються зі зміною вихідної концентрації  $\text{AgNO}_3$ , що може вказувати на багатостадійність таких процесів, а також свідчить про невизначеність схеми **FW-2** в плані трактування механізму нуклеації  $\text{MNPs}$  в розчинах. Детальне обговорення таких неоднозначностей буде наведено нижче (Розділ 4).

### 3.1.2 Властивості $\text{AgNPs}$ , отриманих в етиленгліколі

Отримані золі срібла досліджені з використанням спектроскопії в УФ/видимому діапазоні.

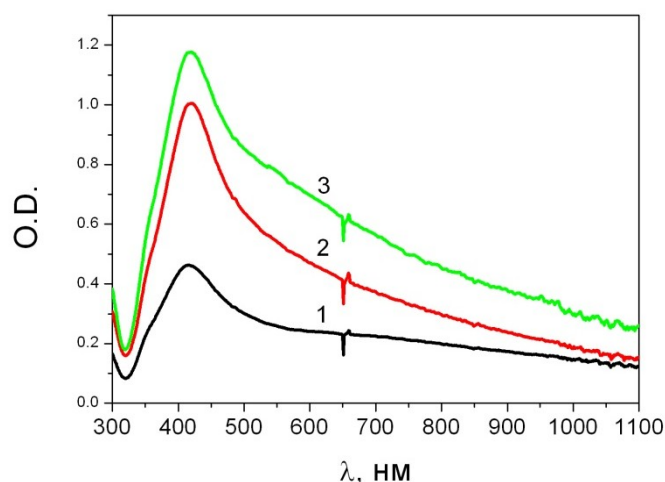


Рис. 3.2 – Спектри поглинання розчинів  $\text{AgNPs}$ , отриманих за вихідних концентрацій  $\text{AgNO}_3$ : (1) –  $1 \times 10^{-4}$ ; (2) –  $2 \times 10^{-4}$ ; (3) –  $3 \times 10^{-4}$  моль/л

Виявлено (Рис. 3.2), що спектри поглинання золів характеризуються одним максимумом поглинання в діапазоні довжин хвиль 415 – 420 нм, при чому із зростанням вихідної концентрації  $\text{AgNO}_3$  положення максимуму поглинання змінюється незначно, однак ширина смуги поглинання на половині її висоти зростає при збільшенні концентрації нітрату срібла від  $2 \times 10^{-4}$  до  $3 \times 10^{-4}$  моль/л. Таке явище може свідчити про збільшення розміру отримуваних частинок і їх полідисперсності [311–317].

Розмір і форму отриманих AgNPs досліджено з використанням TEM і HRTEM. Встановлено (Рис. 3.3 – 3.6), що середній діаметр AgNPs, отриманих за вихідних концентрацій  $\text{AgNO}_3$   $1 \times 10^{-4}$  і  $2 \times 10^{-4}$  моль/л становить 1,9 та 1,6 нм відповідно.

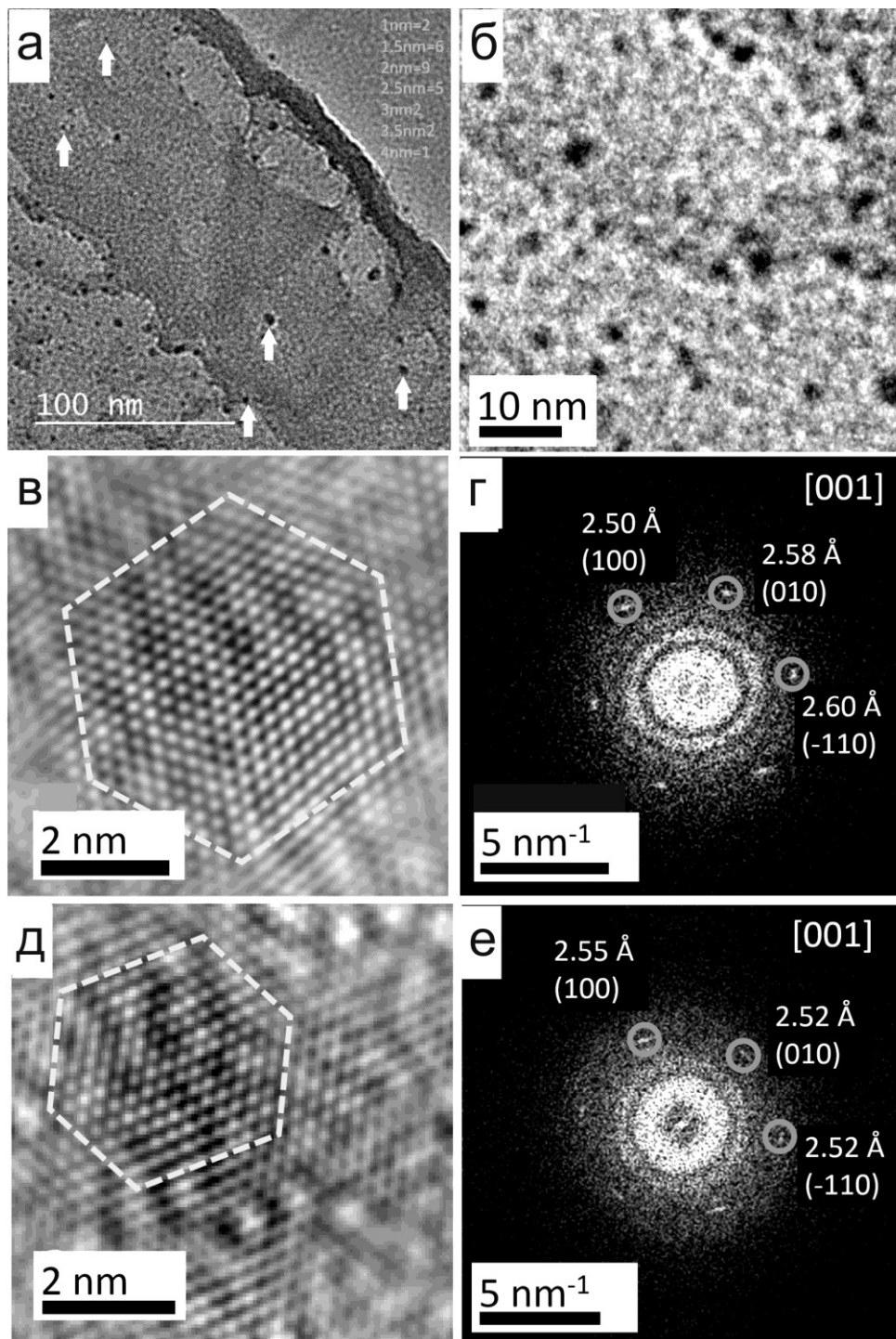


Рис. 3.3. TEM-зображення AgNPs, отриманих за вихідної концентрації  $\text{AgNO}_3$   $1 \times 10^{-4}$  моль/л: оглядове зображення (а); збільшення з лівої нижньої області (б); TEM (в, д) та HRTEM (г, е) зображення окремих наночастинок [413]

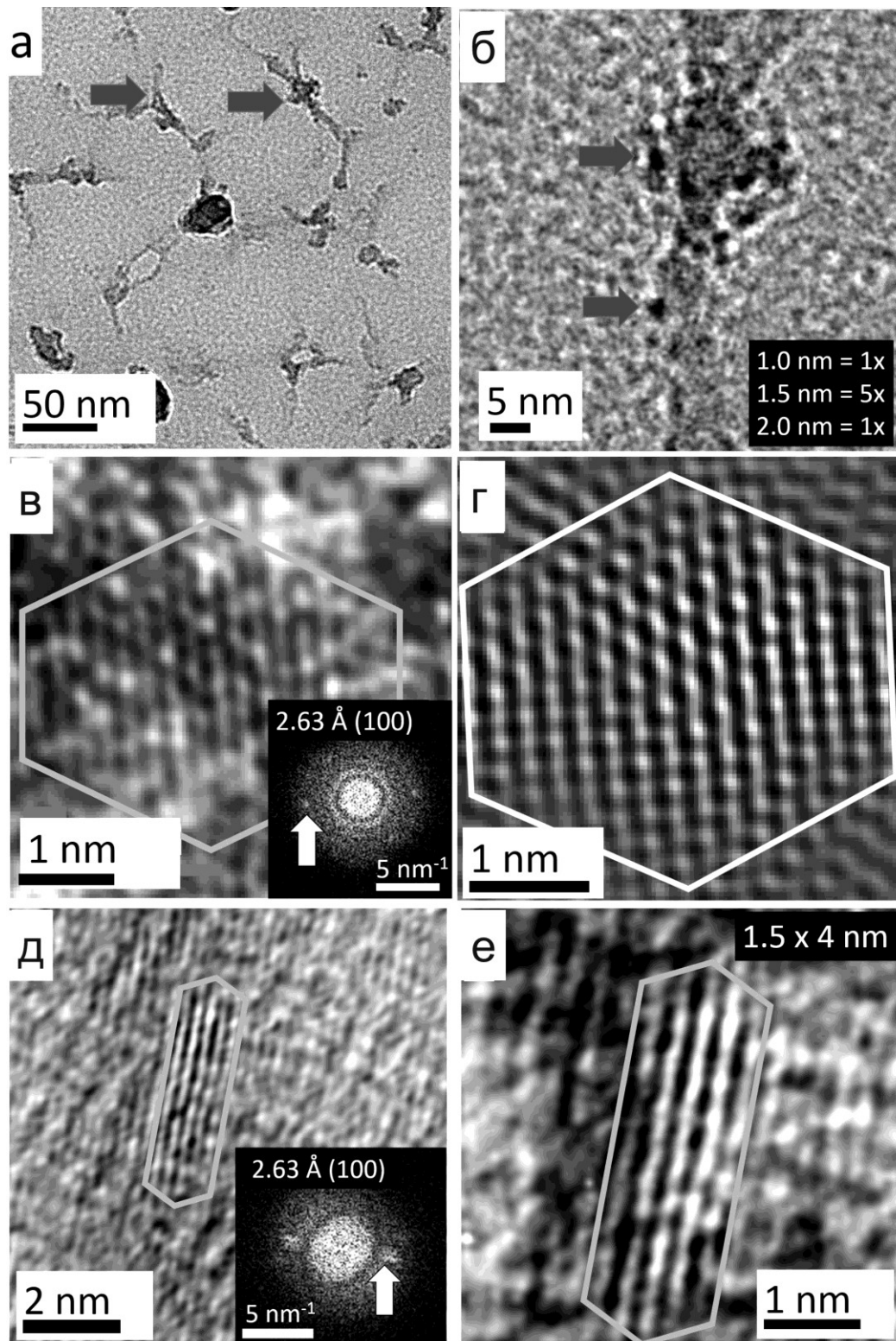


Рис. 3.4. TEM-зображення AgNPs, отриманих за вихідної концентрації  $\text{AgNO}_3$   $2 \times 10^{-4}$  моль/л: оглядове зображення (а); збільшення з лівої нижньої області (б); TEM (в, д) та HRTEM (г, е) зображення окремих наночастинок [413]

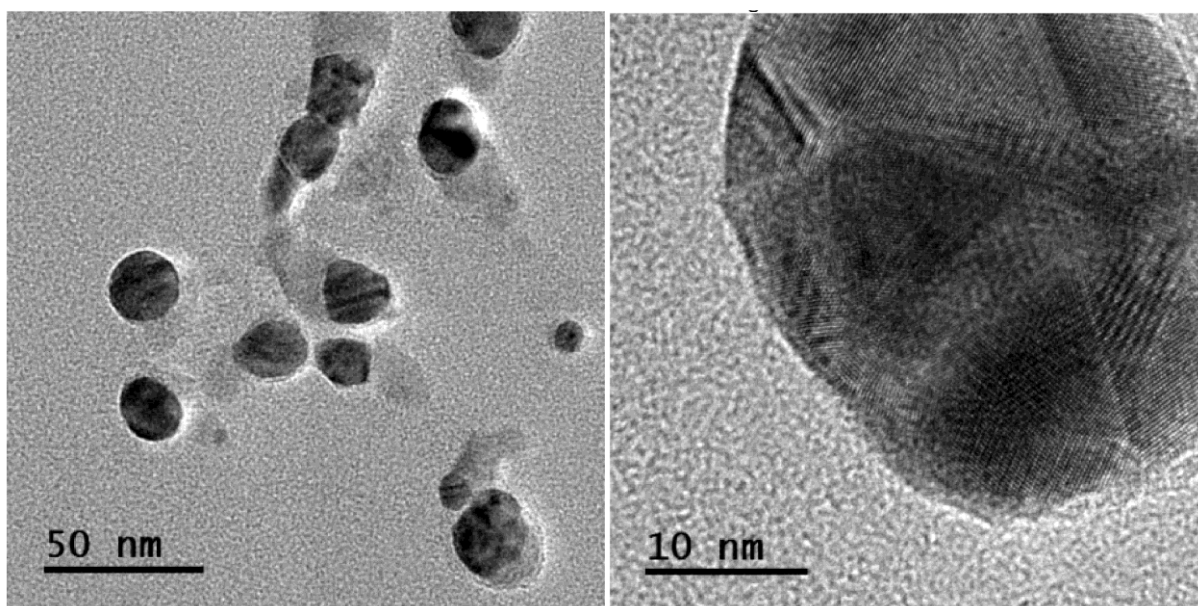


Рис. 3.5. ТЕМ-зображення AgNPs, отриманих за вихідної концентрації  $\text{AgNO}_3$   $3 \times 10^{-4}$  моль/л [413]

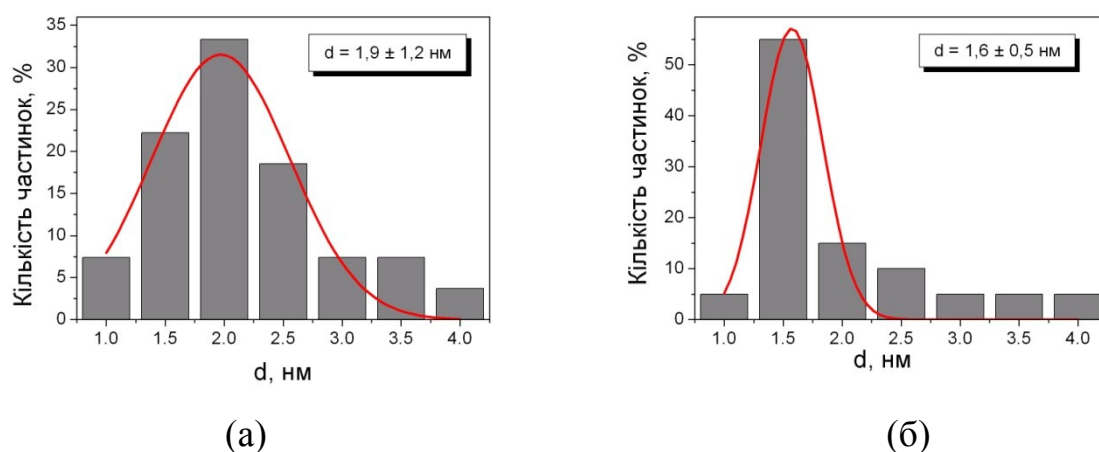


Рис. 3.6. Розподіл за розміром AgNPs, отриманих а вихідних концентрацій  $\text{AgNO}_3$   $1 \times 10^{-4}$  (а) та  $2 \times 10^{-4}$  (б) моль/л

Необхідно відмітити, що згідно з результатами HRTEM, частинки з розміром 1 – 5 нм є монокристалами, тобто за вихідних концентрацій  $\text{AgNO}_3$   $1 \times 10^{-4}$  та  $2 \times 10^{-4}$  моль/л агломерація частинок відсутня, відповідно формування наночастинок відбувається завдяки їх росту від поверхні зародка. Водночас, розмір AgNPs, отриманих за вихідної концентрації  $\text{AgNO}_3$   $3 \times 10^{-4}$  моль/л знаходиться в межах 10 – 30 нм, що вказує на агрегацію частинок на стадії їх росту, тобто на недостатню ефективність етиленгліколю як стабілізатора AgNPs за високих концентрацій  $\text{AgNO}_3$ .

### 3.2 Синтез AgNPs у водних розчинах [414–417]

Колоїдні розчини срібла у воді отримували за реакцією відновлення  $\text{AgNO}_3$  гідрaziном в присутності натрій цитрату ( $\text{Na}_3\text{Cit}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  моль/л), який відігравав роль стабілізатора AgNPs. Відомо [201, 202], що залежно від рН середовища, відновлення  $\text{Ag}^+$  гідрaziном може відбуватися за двома шляхами (*vide supra* 3.1 і 3.2), при чому внесок реакції (3.1) в загальний перебіг процесу зростає з підвищенням рН. Тому, з метою запобігання впливу реакції (3.2) на стехіометрію процесу, а також зважаючи на методику проведення кінетичних досліджень (Розділ 2.2.1.2), синтез AgNPs проводили в лужному середовищі ( $C(\text{NaOH}) = (0,8 - 3) \times 10^{-4}$  моль/л). Така концентрація NaOH не вносить суттєвої похибки в результати потенціометричних вимірювань і, одночасно, практично повністю пригнічує реакцію (3.2) [202].

#### 3.2.1 Вплив вихідних концентрацій реагентів на кінетичні закономірності формування AgNPs

З метою встановлення закономірностей формування AgNPs у водних розчинах вивчений вплив вихідних концентрацій реагентів ( $\text{AgNO}_3$ , NaOH,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ) на кінетику відновлення іонів срібла гідрaziном при 20 °С.

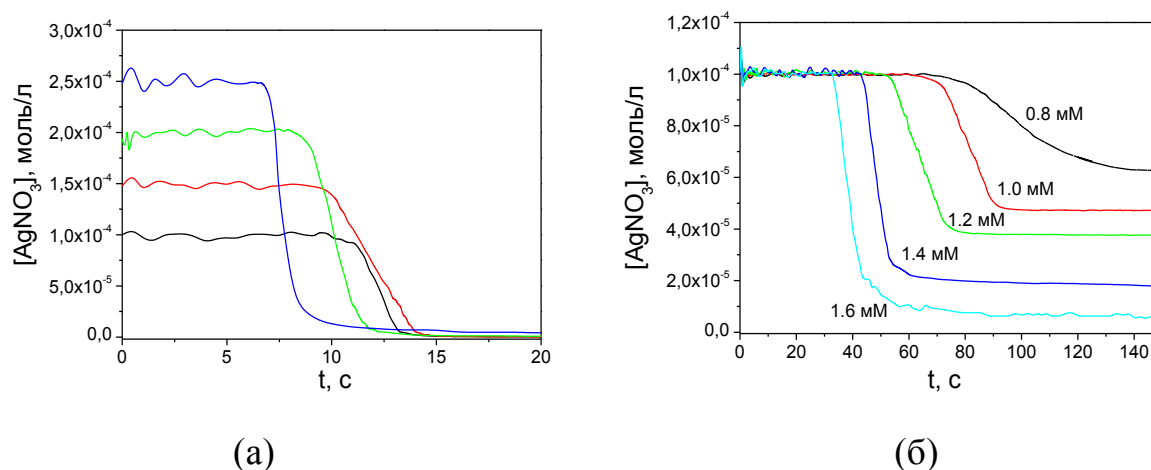


Рис. 3.7. Типові кінетичні криві відновлення іонів срібла гідрaziном за різних вихідних концентрацій  $\text{AgNO}_3$  (а) і NaOH (б)



Як і в Розділі 3.1, за кінетичними кривими визначені основні параметри реакції – значення часу індукційного періоду, максимальної швидкості  $(d[Ag^+]/dt)_{max}$  росту AgNPs, а також значення концентрацій іонів  $Ag^+$   $[Ag^+]_{max}$  в точці перегину кінетичних кривих, тобто в точці максимальної швидкості процесу (табл. 3.2).

Таблиця 3.2

## Кінетичні параметри формування AgNPs у водних розчинах

$[Ag^+]_0 \times 10^4$ , МОЛЬ/Л	$[OH^-]_0 \times 10^4$ , МОЛЬ/Л	$[N_2H_4]_0 \times 10^4$ , МОЛЬ/Л	$t_{ind}$ , с	$(d[Ag^+]/dt)_{max} \times 10^5$ , МОЛЬ $\times$ Л $^{-1} \times$ С $^{-1}$	$[Ag^+]_{max} \times 10^5$ , МОЛЬ/Л
1	3	0,75	11 ± 2	3,2 ± 0,9	5,03 ± 0,01
1,5			8,5 ± 1,5	6 ± 3	7,56 ± 0,03
2			7,0 ± 2,5	9 ± 1	10,2 ± 0,2
2,5			5 ± 2	14 ± 7	13,2 ± 0,5
1	1,5	0,375	32 ± 4	1,4 ± 0,3	5,13 ± 0,03
1,25			28 ± 2	1,5 ± 0,6	7,0 ± 0,4
1,5			25 ± 5	1,6 ± 0,1	9,9 ± 0,3
1,75			21 ± 2	1,7 ± 0,3	12,7 ± 0,3
2			18 ± 3	1,9 ± 0,2	15,5 ± 0,1
1	0,8	0,3	85 ± 15	0,1 ± 0,1	8,4 ± 0,3
	1		64 ± 8	0,27 ± 0,07	7,7 ± 0,2
	1,2		54 ± 3	0,45 ± 0,02	6,7 ± 0,6
	1,4		45 ± 8	0,84 ± 0,06	6,0 ± 0,2
	1,6		32 ± 6	1,2 ± 0,2	5,62 ± 0,04
1	1,2	0,1	100 ± 20	0,14 ± 0,02	8,6 ± 0,3
		0,15	68 ± 11	0,23 ± 0,02	8,1 ± 0,1
		0,2	64 ± 6	0,4 ± 0,1	7,7 ± 0,2
		0,25	56 ± 2	0,6 ± 0,2	7,1 ± 0,1
		0,3	54 ± 3	0,45 ± 0,02	6,7 ± 0,6
		0,35	39 ± 3	0,89 ± 0,26	6,4 ± 0,4
		0,4	29 ± 3	0,9 ± 0,2	5,9 ± 0,5

Додатково слід зазначити, що зважаючи на умови проведення експериментів (зокрема, співвідношення вихідних концентрацій реагентів є близькими до

стехіометричного), в деяких випадках спостерігається неповне перетворення іонів срібла (Рис. 3.7, б), а тому для оптимізації кінетичних кривих за схемою **FW-2** вибрані серії експериментальних даних, в яких конверсія реакції перевищувала 80 % (такі серії відзначені сірим кольором, табл. 3.2).

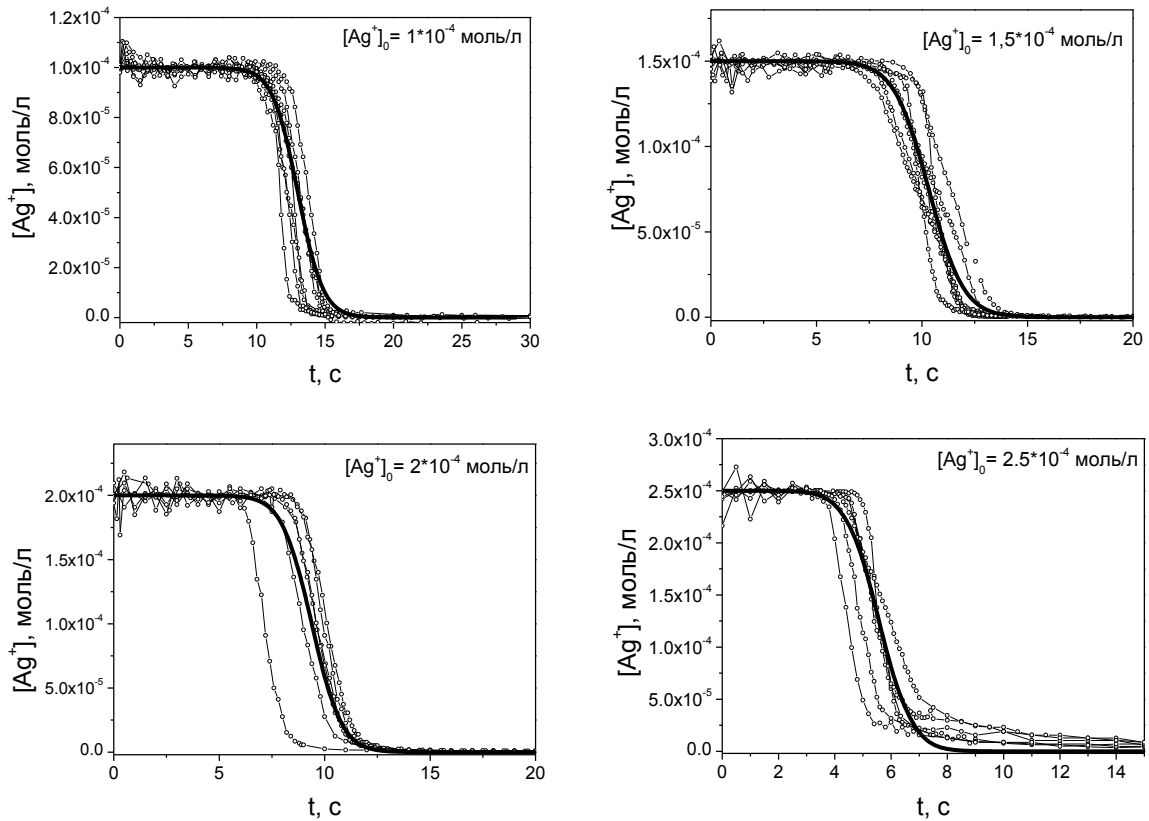


Рис. 3.8. Кінетичні криві відновлення іонів срібла гідрaziном за різних початкових концентрацій  $\text{AgNO}_3$ .  $[\text{OH}^-]_0 = 3 \times 10^{-4}$  моль/л;  $[\text{N}_2\text{H}_4]_0 = 7,5 \times 10^{-5}$  моль/л. Точки – експериментальні дані, лінії – розраховані за схемою **FW-2**

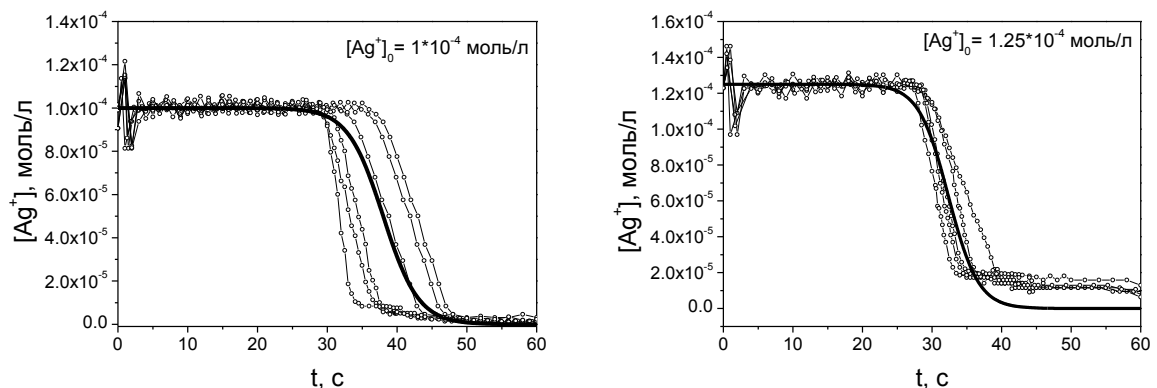


Рис. 3.9. Кінетичні криві відновлення іонів срібла гідрaziном за різних початкових концентрацій  $\text{AgNO}_3$ .  $[\text{OH}^-]_0 = 1,5 \times 10^{-4}$  моль/л;  $[\text{N}_2\text{H}_4]_0 = 3,75 \times 10^{-5}$  моль/л. Точки – експериментальні дані, лінії – розраховані за схемою **FW-2**

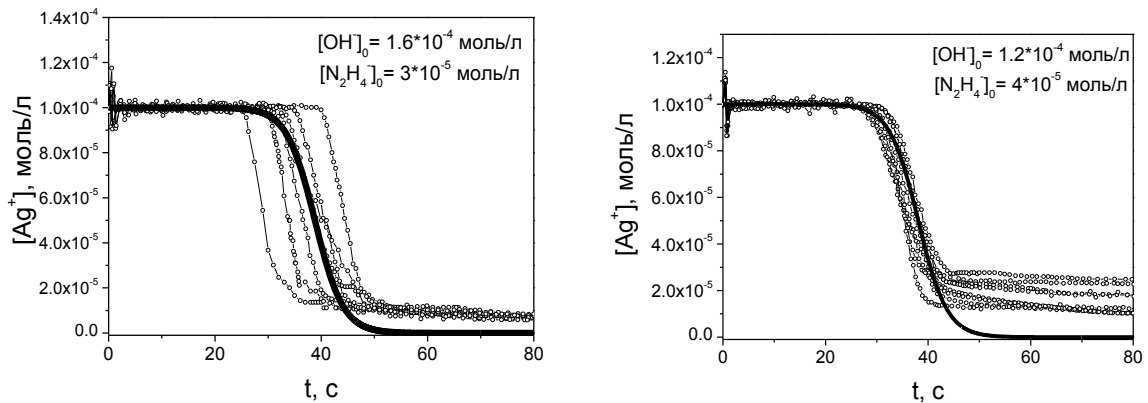


Рис. 3.10. Кінетичні криві відновлення іонів срібла гідрaziном за різних початкових концентрацій NaOH і N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. [AgNO<sub>3</sub>]<sub>0</sub> = 1×10<sup>-4</sup> моль/л. Точки – експериментальні дані, лінії – розраховані за схемою **FW-2**

Таблиця 3.3

Спостережувані константи швидкостей нуклеації і росту AgNPs у водних розчинах

[Ag <sup>+</sup> ] <sub>0</sub> ×10 <sup>4</sup> , моль/л	[OH <sup>-</sup> ] <sub>0</sub> ×10 <sup>4</sup> , моль/л	[N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>0</sub> ×10 <sup>4</sup> , моль/л	$k_{1,obs} \times 10^7, \text{c}^{-1}$	$k_g \times 10^{-3},$ л×моль <sup>-1</sup> ×с <sup>-1</sup>
1	3	0,75	2 – 6	12±3
1,5			9 – 38	9,6±3,2
2			16 – 85	8,5±2,2
2,5			42 – 90	9±3
1	1,5	0,375	2,7 – 12,5	3,8±0,8
1,25			1 – 4	3,8±0,7
1	1,6	0,3	1,5 – 7,5	4,0±0,1
1	1,2	0,4	7 – 15	3,6±0,8

Як видно з даних табл. 3.3, відносна похибка для отриманих значень  $k_g$  є співмірною з похибкою для  $(d[Ag^+]/dt)_{max}$  (табл. 3.2) і в цілому відображає розкид кінетичних кривих. Водночас, розкид розрахованих значень  $k_{1,obs}$  є досить широким, тому в табл. 3.3 для  $k_{1,obs}$  наведений діапазон значень – від найнижчого до найвищого. Даний факт спричинений значною флуктуаційною



чутливістю процесу нуклеації AgNPs, а також його можна наочно продемонструвати рівнянням (3.6): як видно,  $k_{1,obs}$  знаходиться під знаком логарифма, відповідно відхилення випадкової експериментальної кінетичної кривої від середньої навіть на 10 % спричиняє значні відхилення при розрахунку  $k_{1,obs}$ .

### 3.2.2 Активаційні параметри формування AgNPs у водних розчинах

З метою встановлення активаційних параметрів процесу формування AgNPs у водних розчинах досліджений вплив температури на кінетику відновлення  $Ag^+$  ( $1 \times 10^{-4}$  моль/л) гідрaziном ( $3 \times 10^{-5}$  моль/л) в присутності NaOH ( $1,2 \times 10^{-4}$  моль/л) і  $Na_3Cit$  ( $1 \times 10^{-4}$  моль/л).

Таблиця 3.4

Вплив температури на кінетичні параметри формування AgNPs у воді

$t, ^\circ C$	$t_{ind}, c$	$(d[Ag^+]/dt)_{max} \times 10^5,$ моль $\times$ л $^{-1} \times c^{-1}$
10	$73 \pm 12$	$0,26 \pm 0,02$
20	$54 \pm 5$	$0,45 \pm 0,03$
30	$22 \pm 5$	$1,1 \pm 0,3$
40	$17 \pm 2$	$1,0 \pm 0,2$
50	$11 \pm 2$	$1,9 \pm 0,3$

Зважаючи на S-подібну форму кінетичних кривих, наявність індукційного періоду, а також враховуючи результати розрахунків  $k_{1,obs}$  і  $k_g$ , наведені в табл. 3.1 і 3.3, можна припустити, що швидкість зародження нової фази є набагато нижчою порівняно з швидкістю росту наночастинок, тобто початкова ділянка кінетичної кривої (індукційний період) відповідає стадії утворення зародків, а подальше швидке зменшення концентрації  $Ag^+$  – стадії їх росту. Тому час індукційного періоду реакції можна вважати величиною, обернено пропорційною до швидкості нуклеації AgNPs [64].

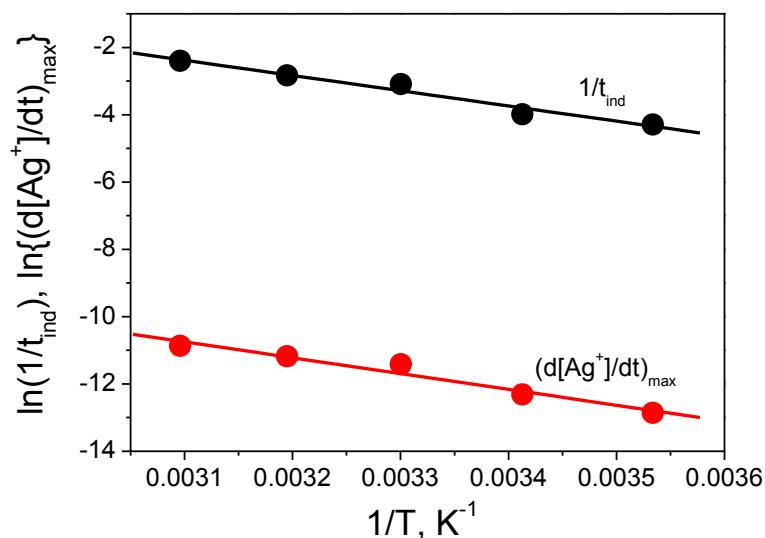


Рис. 3.11. Залежності швидкостей зародження та росту AgNPs від температури в координатах рівняння Арреніуса

За отриманими температурними залежностями розраховані значення енергій активації ( $E_A$ ) зародження та росту AgNPs, які становлять  $38 \pm 4$  і  $39 \pm 5$  кДж/моль відповідно. Такі близькі значення  $E_A$  можуть вказувати на те, що лімітуючими стадіями як нуклеації, так і росту AgNPs є однакові хімічні реакції. Водночас, невисоке значення  $E_A$  нуклеації не виключає також і можливості дифузійного контролю процесу зародження нової фази.

### 3.2.3 Властивості AgNPs, отриманих у водних розчинах

Як вказувалося раніше в Розділі 1.4.1, однією з особливостей малих частинок металів є їх взаємодія з електромагнітним випромінюванням, тому отримані золі срібла досліджені з використанням спектроскопії в УФ/видимому діапазоні. Виявлено (рис. 3.12), що всі розчини характеризуються однією чітко вираженою смугою ППР в області 390 – 430 нм, що вказує на сферичну форму отриманих AgNPs [310, 311].

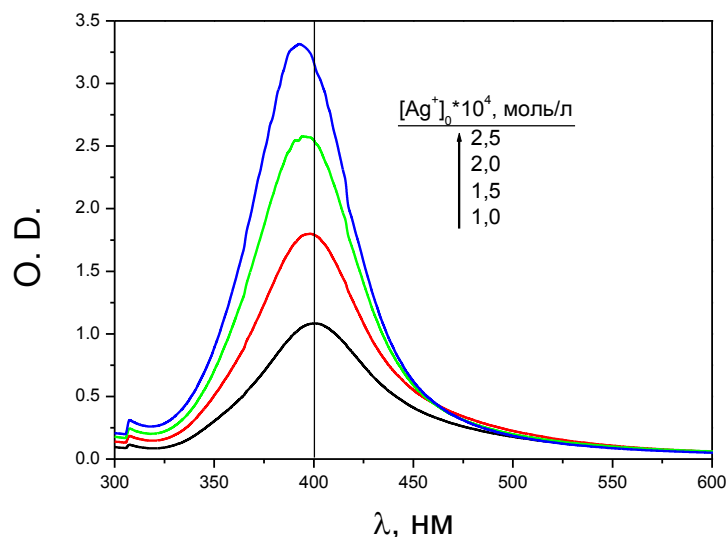


Рис. 3.12. Спектри поглинання розчинів AgNPs, отриманих за різних вихідних концентрацій  $\text{AgNO}_3$

Додатково слід зазначити, що параметри електронних спектрів поглинання колоїдних розчинів срібла можуть бути використані для визначення розмірів AgNPs [311-317]. Тому за значеннями довжини хвилі в максимумі поглинання ППР та ширини смуги ППР на половині її висоти за рівняннями (1.50) і (1.51) розраховані значення середнього діаметру ( $d$ ) і PSD ( $\Delta d$ ) AgNPs в отриманих колоїдних розчинах (табл. 3.5).

Таблиця 3.5

Значення середнього діаметру, PSD та концентрації ( $N$ ) AgNPs в синтезованих за різних початкових умов колоїдних розчинах

$[\text{Ag}^+]_0 \times 10^4$ , моль/л	$[\text{OH}^-]_0 \times 10^4$ , моль/л	$[\text{N}_2\text{H}_4]_0 \times 10^4$ , моль/л	$t$ , °C	$d \pm \Delta d$ , нм	$N \times 10^{-13}$ , л <sup>-1</sup>
1	3	0,75	20	$22 \pm 6$	15,1
1,5				$19 \pm 5$	36,4
2				$16 \pm 4$	83,5
2,5				$15 \pm 3$	126,8
<i>Продовження табл. 3.5 на ст.139</i>					

<i>Продовження табл. 3.5</i>					
$[\text{Ag}^+]_0 \times 10^4$ , моль/л	$[\text{OH}^-]_0 \times 10^4$ , моль/л	$[\text{N}_2\text{H}_4]_0 \times 10^4$ , моль/л	t, °C	$d \pm \Delta d$ , нм	$N \times 10^{-13}$ , л <sup>-1</sup>
1	1,5	0,375	20	19 ± 5	23,6
1,25				20 ± 5	24,0
1,5				25 ± 7	12,1
1,75				25 ± 7	10,7
2				25 ± 7	9,1
1	0,8	0,3	20	37 ± 12	1,5
	1			33 ± 10	2,2
	1,2			30 ± 10	3,3
	1,4			24 ± 8	9,3
	1,6			20 ± 7	17,3
1	1,2	0,1	20	34 ± 13	0,9
		0,15		34 ± 14	1,3
		0,2		30 ± 11	2,4
		0,25		30 ± 9	3,4
		0,3		30 ± 10	3,4
		0,35		25 ± 7	8,8
		0,4		21 ± 5	17,0
1	1,2	0,3	10	30 ± 9	3,7
			30	30 ± 11	4,2
			40	30 ± 13	3,8
			50	30 ± 15	3,4

Додатково в табл. 3.5 наведені значення частикової концентрації AgNPs ( $N$ ) в отриманих колоїдних розчинах, які розраховані за рівнянням:

$$N = \frac{P[\text{AgNO}_3]_0 A(\text{Ag})}{\int_0^{\infty} f(x) \cdot \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot x^3 \cdot \rho_{\text{Ag}} \cdot dx} \quad (3.7)$$

Тут  $f(x) = \frac{1}{\Delta d \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \exp\left[\frac{-(x-d)^2}{2 \cdot \Delta d^2}\right]$  – функція Гауса,  $P$  – ступінь перетворення  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ ,  $A(\text{Ag})$  – атомна маса срібла,  $\rho_{\text{Ag}}$  – густина срібла.

З метою перевірки достовірності значень середнього діаметру та PSD AgNPs, розрахованих за спектрами поглинання колоїдних розчинів, окремі зразки досліджені з використанням TEM (рис. 3.13) та XRD (рис. 3.15).

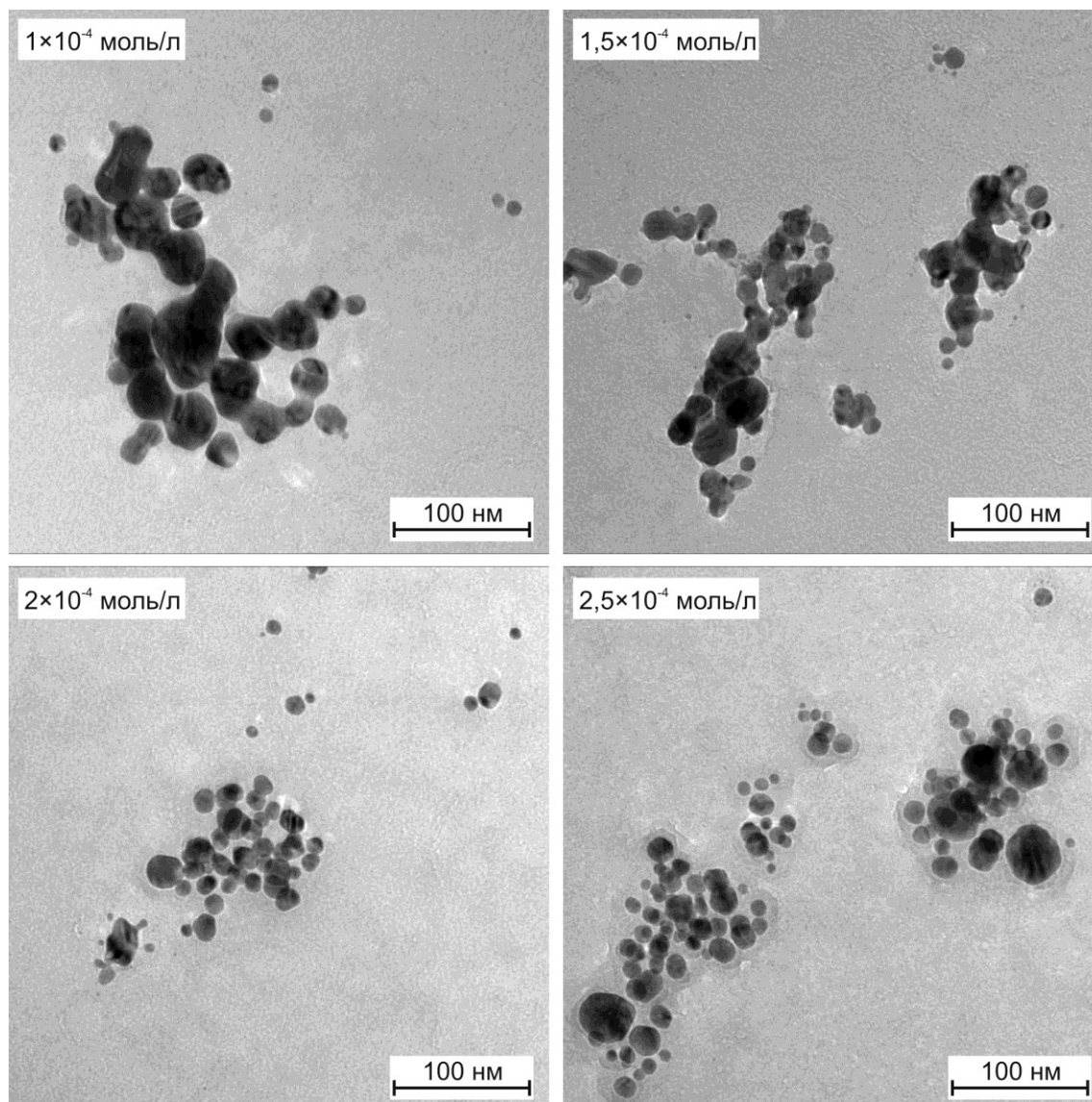
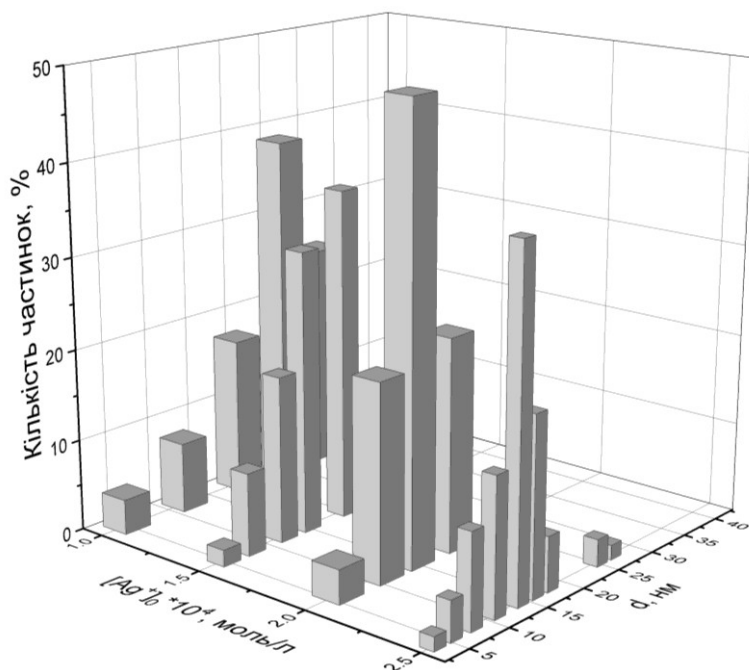


Рис. 3.13. TEM-зображення AgNPs, отриманих за різних вихідних концентрацій  $\text{AgNO}_3$



[Ag <sup>+</sup> ] <sub>0</sub> , моль/л	<i>d</i> ± $\Delta d$ , нм	
	ППР	ТЕМ
$1 \times 10^{-4}$	$22 \pm 6$	$25 \pm 10$
$1,5 \times 10^{-4}$	$19 \pm 5$	$17 \pm 8$
$2 \times 10^{-4}$	$16 \pm 4$	$15 \pm 7$
$2,5 \times 10^{-4}$	$15 \pm 3$	$14 \pm 4$

Рис. 3.14. Гістограми розподілу AgNPs за розміром. Додатково наведено порівняння результатів розрахунків  $d$  і  $\Delta d$  за спектрами ППР та оптимізації гістограм функцією Гауса

Встановлено, що значення  $d$  та  $\Delta d$ , розраховані за спектрами поглинання та визначені за ТЕМ-зображеннями добре узгоджуються між собою (рис. 3.14). Даний факт підтверджує правомірність використання рівнянь (1.50) і (1.51) для оцінки середнього діаметру і PSD AgNPs в досліджуваних системах.

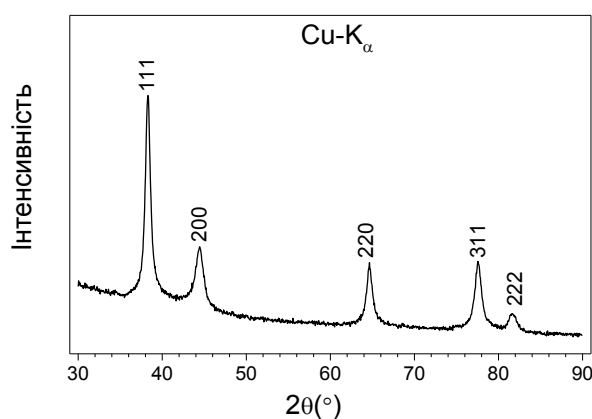


Рис. 3.15. Дифрактограма AgNPs, отриманих при 20 °С за вихідних концентрацій AgNO<sub>3</sub>, NaOH та N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Na<sub>3</sub>Cit 0,25, 0,3, та 0,075 ммоль/л відповідно

Варто відзначити деяке розширення піків на дифрактограмі AgNPs (рис. 3.15), тому за значенням ширини рефлексу 111 на половині його висоти розрахований розмір кристалітів срібла, який становить 12 нм. Таке значення є близьким до значень середнього діаметру синтезованих AgNPs, що може вказувати на незначну ступінь коагуляції частинок на стадії їх росту.

### 3.3 «Зелений» синтез AgNPs [418]

Одним з перспективних сучасних методів отримання золів срібла є так званий «зелений» синтез AgNPs, під час якого роль відновника та стабілізатора об'єднана використанням одного багатофункціонального компонента. Зазвичай роль такого компонента відіграють різноманітні речовини природного походження – різноманітні екстракти чи витяжки з рослин, а також продукти мікробного синтезу. Тут для синтезу AgNPs використано рамноліпід RL-2 (RL) – продукт біосинтезу бактерій роду *Pseudomonas* (рис. 3.16).

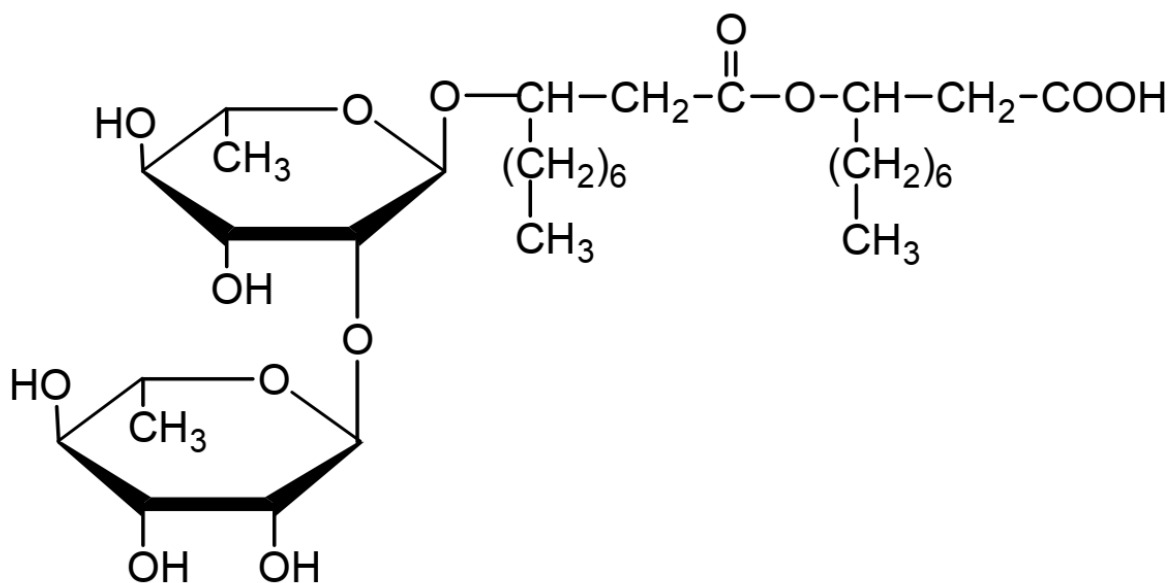


Рис. 3.16. Структурна формула RL

Як видно з рис. 3.16, RL містить як карбоксильну, так і цукрові функціональні групи, а також довгі вуглеводневі ланцюги, а тому одночасно може виконувати роль ліганда для іонів срібла, відновника  $\text{Ag}^+$ , а також поверхнево-активної речовини, тобто стабілізатора AgNPs.

### 3.3.1 Вплив умов синтезу на швидкість відновлення $\text{Ag}^+$ рамноліпідом

Досліджений вплив умов синтезу (вихідних концентрації  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Ag}^+$  та RL, а також температури) на кінетику формування колоїдних розчинів срібла.

#### *Вплив рН на швидкість відновлення іонів срібла*

З використанням методу спектрофотометрії в УФ-видимому діапазоні (рис. 3.17) досліджений вплив рН реакційного середовища на кінетику формування AgNPs при 70 °C.

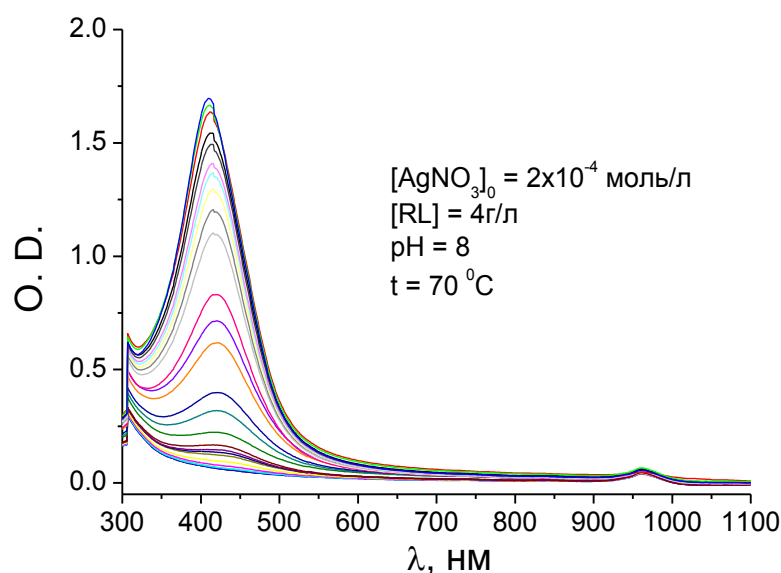


Рис. 3.17. Зміна спектрів поглинання розчинів під час синтезу AgNPs

Виявлено, що спектри розчинів після завершення синтезу характеризуються чітким максимумом поглинання, що може вказувати на кулеподібну форму отриманих AgNPs. Водночас, впродовж синтезу спостерігається зміщення максимуму поглинання в короткохвильову область (рис. 3.18). Таке явище можна пояснити наступним чином. На положення смуги поверхневого плазмонного резонансу (ППР) значно впливає значення діелектричної проникності середовища, а у випадку використання поверхнево-активних речовин (ПАР), які адсорбуються на поверхні частинки – взаємодія між молекулами ПАР та поверхневими атомами зростаючої частинки срібла. Зі



зростанням розмірів частинки в процесі синтезу частка поверхневих атомів, які взаємодіють з молекулами ПАР знижується, що, відповідно, і впливає на положення смуги ППР розчину AgNPs.

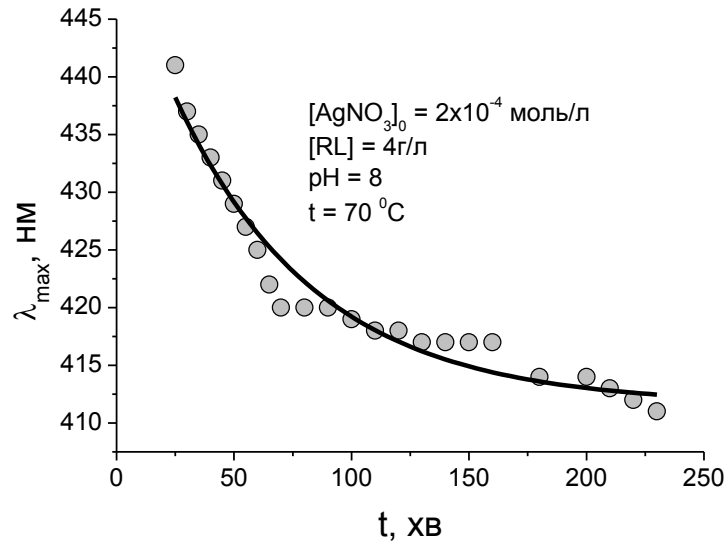


Рис. 3.18. Зміна положення максимуму поглинання смуги ППР ( $\lambda_{\max}$ ) під час синтезу AgNPs

Оскільки відношення значень біжучої та максимально досяжної оптичної густини пропорційне конверсії реакції ( $a = O.D._t/O.D._{\max}$ ), то за спектрами ППР (рис. 3.17) побудовані кінетичні криві формування AgNPs (рис. 3.19).

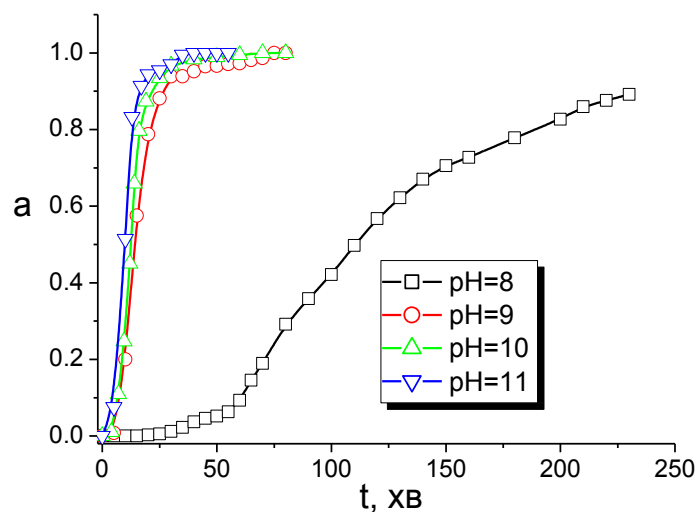


Рис. 3.19. Кінетичні криві формування AgNPs за різних значень рН

Як видно з рис. 3.19, кінетичні криві формування AgNPs є S-подібними, що вказує на автокаталітичний характер процесу. За отриманими кривими розраховані кінетичні параметри процесу – час індукційного періоду ( $t_{ind}$ ) та швидкість росту AgNPs ( $da/dt$ ), яка визначається нахилом псевдо-лінійної ділянки кінетичної кривої (табл. 3.6).

Таблиця 3.6

Залежність кінетичних параметрів формування AgNPs від рН реакційної суміші

рН	$t_{ind}$ , хВ	$da/dt$ , хВ <sup>-1</sup>
8	45	0.008
9	7	0.054
10	5	0.08
11	3	0.09

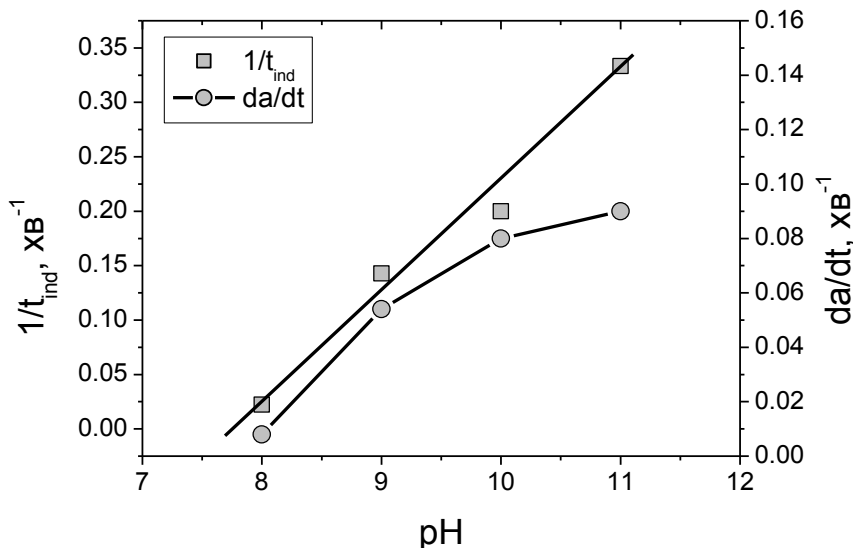


Рис. 3.20. Залежність швидкостей зародження і росту AgNPs від рН

Кінетичні криві (рис. 3.19) вказують на значний вплив рН реакційної суміші на швидкість формування AgNPs. Однак, як показав аналіз даних табл. 3.6 (див. рис. 3.20), швидкість нуклеації AgNPs прямо пропорційна до значення рН реакційного середовища. Водночас, залежність швидкості росту AgNPs від

pH є немонотонною. Таким чином, на основі отриманих даних можна вважати, що оптимальним значенням pH середовища для синтезу AgNPs, стабілізованих RL, є pH=10. Тому всі подальші дослідження проводилися при pH=10.

*Вплив вихідної концентрації RL на швидкість відновлення  $Ag^+$*

Досліджений вплив концентрації RL на кінетику формування AgNPs при 70 °C, pH = 10,  $[Ag^+]_0 = 2 \times 10^{-4}$  моль/л.

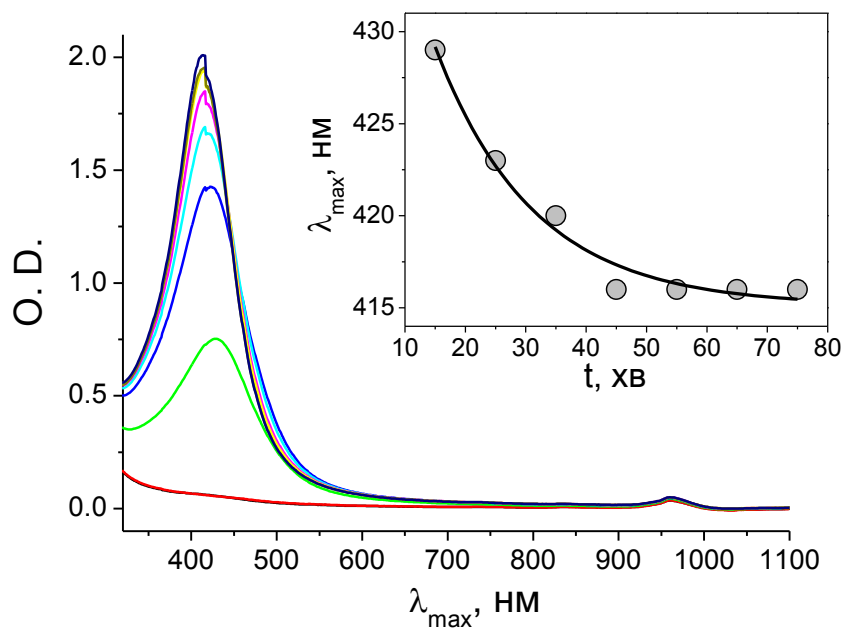


Рис. 3.21. Зміна спектрів поглинання розчинів під час синтезу AgNPs за вихідної концентрації RL 1 г/л. Вставка – зміна положення смуги ППР з часом

Виявлено, що загалом характер еволюції спектрів поглинання під час синтезу AgNPs є схожим до описаного вище – у всіх випадках спостерігалось зростання інтенсивності поглинання з часом, а також зміщення смуги ППР в короткохвильову область (рис. 3.21).

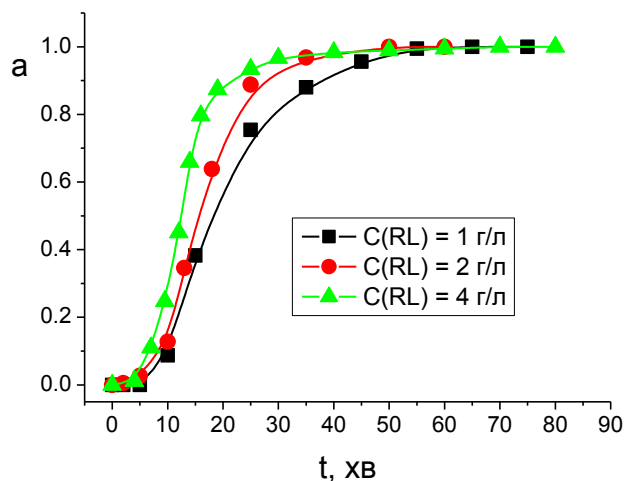


Рис. 3.22. Кінетичні криві формування AgNPs за різних вихідних концентрацій RL

За отриманими кривими (рис. 3.22) розраховані кінетичні параметри процесу (табл. 3.7).

Таблиця 3.7

Залежність кінетичних параметрів формування AgNPs від вихідної концентрації RL

$C(RL)$ , г/л	$t_{ind}$ , хв	$da/dt$ , хв <sup>-1</sup>
1	9	0.04
2	7	0.06
4	5	0.08

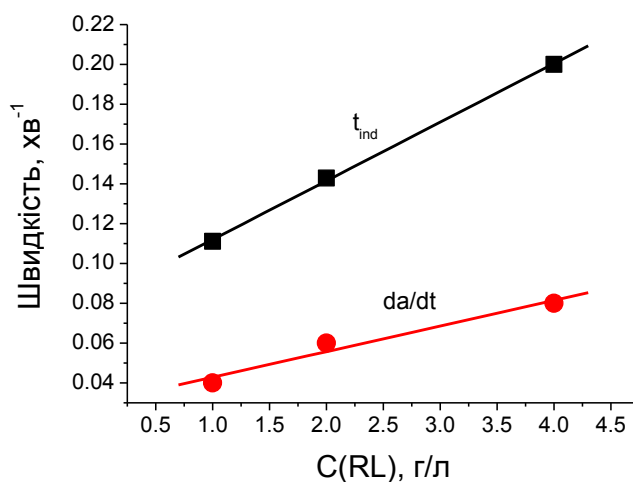


Рис. 3.23. Залежність швидкостей зародження і росту AgNPs від вихідної концентрації RL

Встановлено, що як швидкість нуклеації, так і швидкість росту AgNPs лінійно залежать від вихідної концентрації рамноліпиду (рис. 3.23). Таким чином можна припустити перший порядок процесів зародження і росту AgNPs за RL.

### *Вплив вихідної концентрації $Ag^+$ на кінетику формування AgNPs*

Досліджений вплив вихідної концентрації  $Ag^+$  на кінетику формування AgNPs при  $70^\circ C$  і  $pH=10$  (рис. 3.24).

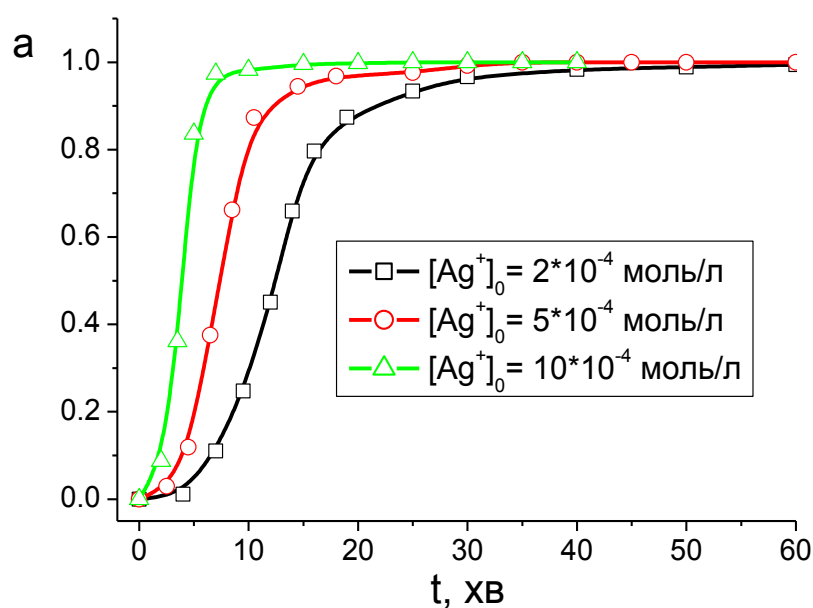


Рис. 3.24. Кінетичні криві формування AgNPs за різних вихідних концентрацій  $Ag^+$

Таблиця 3.8

Залежність кінетичних параметрів формування AgNPs від вихідної концентрації  $Ag^+$

$[Ag^+]_0$ , моль/л	$t_{ind}$ , хв	$da/dt$ , хв <sup>-1</sup>
$2 \times 10^{-4}$	5.0	0.08
$5 \times 10^{-4}$	3.3	0.13
$10 \times 10^{-4}$	1.8	0.25

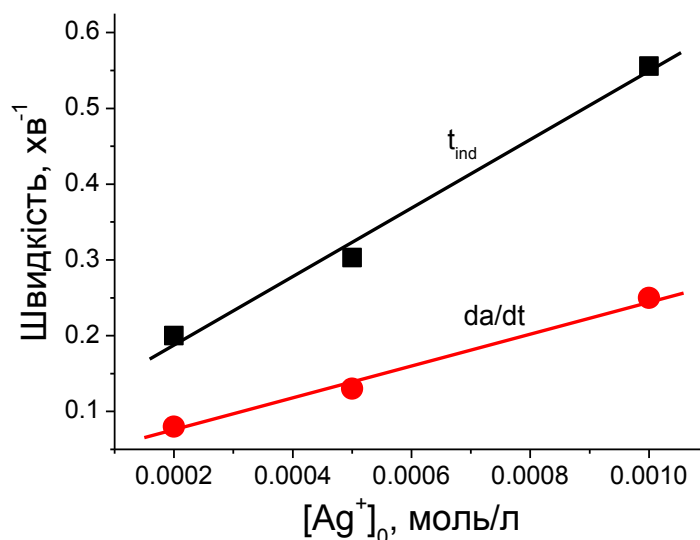


Рис. 3.25. Залежність швидкостей зародження і росту AgNPs від вихідної концентрації  $Ag^+$

Встановлено, що залежності швидкостей нуклеації і росту AgNPs від вихідної концентрації іонів срібла є близькими до лінійних (рис. 3.25). Водночас, оскільки концентрація  $Ag^+$  змінюється під час синтезу, а також зважаючи на автокаталітичну природу процесу, такі залежності вимагають додаткового аналізу, який буде наведений нижче (Розділ 3.3.3).

#### *Активаційні параметри формування AgNPs*

З метою встановлення активаційних параметрів реакції відновлення іонів срібла рамноліпідом досліджений вплив температури на кінетику формування AgNPs за наступних вихідних концентрацій компонентів реакційної суміші:  $[Ag^+]_0 = 2 \times 10^{-4}$  моль/л, RL = 4 г/л, pH = 10 (рис. 3.26, а). Виявлено, що при 50 °C зміна спектральних характеристик робочого розчину не спостерігається протягом 250 хв, тобто відновлення іонів срібла рамноліпідом за такої температури відбувається надзвичайно повільно.

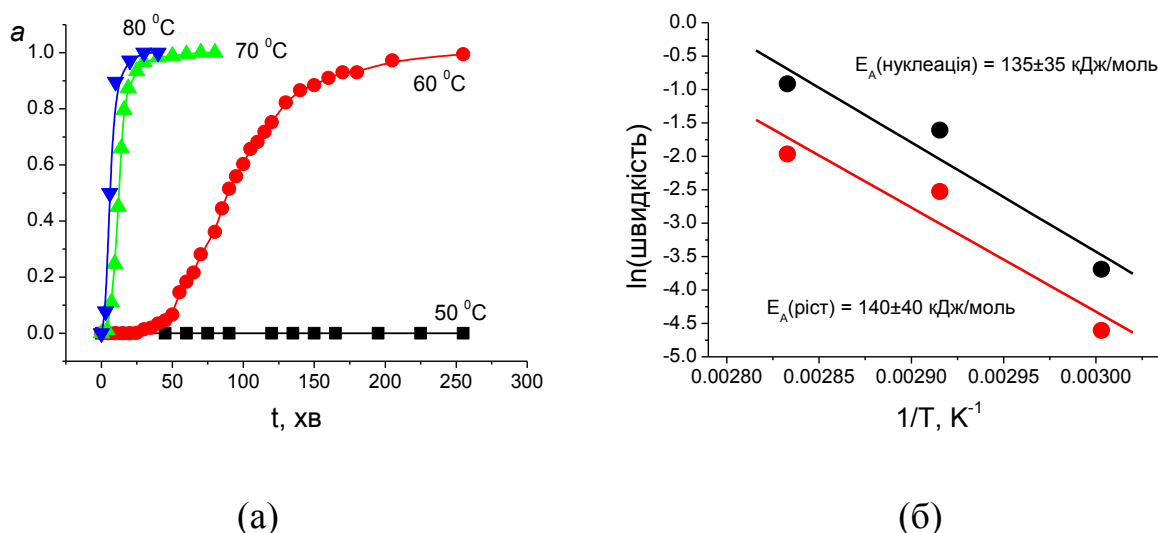


Рис. 3.26. Кінетичні криві формування AgNPs за різних температур (а) і залежність швидкостей зародження і росту AgNPs від температури в координатах рівняння Арреніуса (б)

Таблиця 3.9

Залежність кінетичних параметрів формування AgNPs від температури

$t, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{ind}}, \text{хв}$	$da/dt, \text{хв}^{-1}$
50	$\infty$	0
60	40	0.01
70	5	0.08
80	2.5	0.14

За значеннями кінетичних параметрів процесу (табл. 3.9) розраховані енергії активації зародження та росту AgNPs (рис. 3.26, б), які становлять  $135 \pm 35$  і  $140 \pm 40$  кДж/моль відповідно.

Високі і практично однакові значення енергій нуклеації і росту наночастинок срібла 1) виключають дифузійну природу процесу зародження нової фази та 2) з високою ймовірністю вказують на однакову природу хімічних процесів, які відбуваються при зародженні і рості AgNPs.

### 3.3.2 Властивості AgNPs, стабілізованих рамноліпідом

Отримані наночастинки срібла досліджені з використанням трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ). Виявлено (рис. 3.27 – 3.31, а), що отримані AgNPs є здебільшого неправильної форми. Водночас, при детальному аналізі мікрофотографій, отриманих при високій кратності збільшення (~100 000) виявлено, що великі частинки оточені великою кількістю невеликих (1–4 нм) частинок (рис. 3.27 а, вставка).

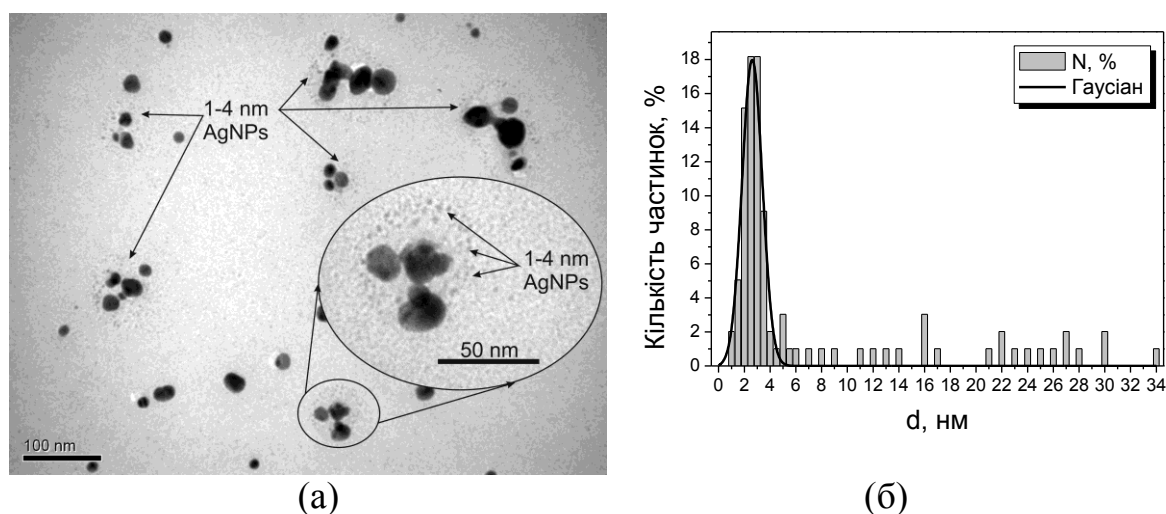


Рис. 3.27. ТЕМ-зображення (а) та гістограма розподілу частинок за розміром AgNPs, отриманих при 70 °С за вихідних концентрацій  $\text{Ag}^+$  і RL рівних  $2 \times 10^{-4}$  моль/л і 4 г/л відповідно

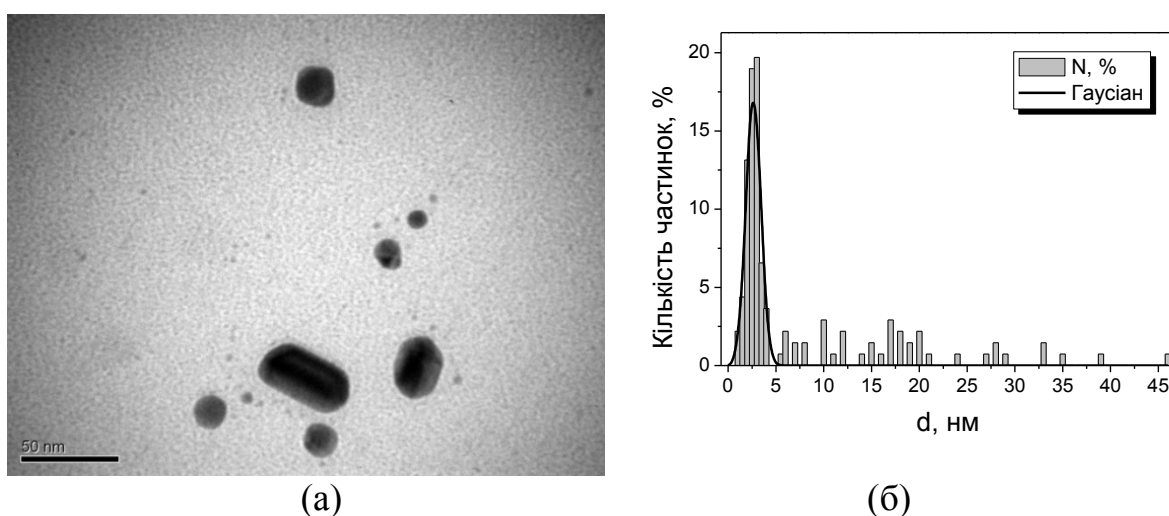
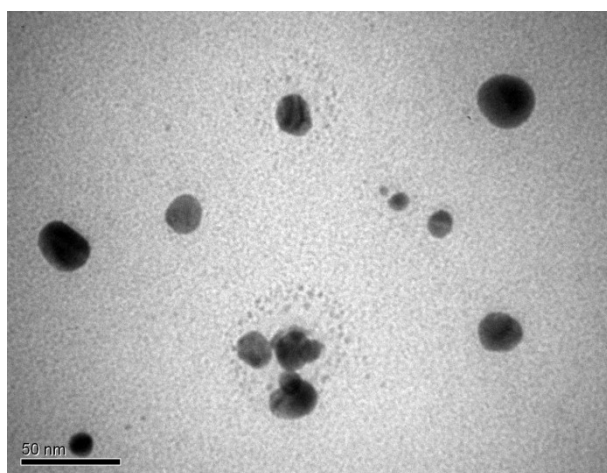


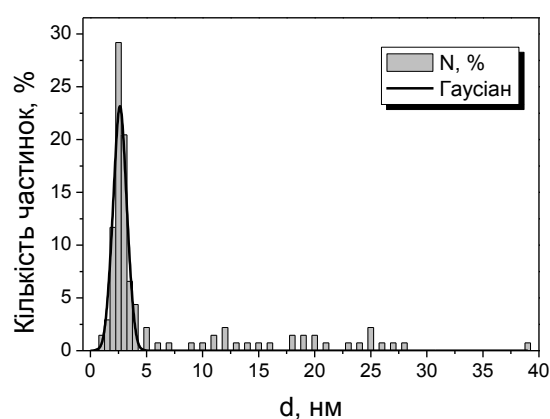
Рис. 3.28. ТЕМ-зображення (а) та гістограма розподілу частинок за розміром AgNPs, отриманих при 70 °С за вихідних концентрацій  $\text{Ag}^+$  і RL рівних  $5 \times 10^{-4}$  моль/л і 4 г/л відповідно



Схожа закономірність спостерігається для всіх досліджених зразків і може бути спричинена власне методикою підготовки зразків для TEM, а саме: для проведення TEM-досліджень зразок (5 мкл отриманого золю) наносився на відповідну підкладку і висушувався на повітрі. Таким чином, концентрація AgNPs повільно зростала, на неоднорідностях підкладки могли поступово утворюватися флуктуації концентрацій малих частинок, що призводило до їх нерівномірної коагуляції і, відповідно, до утворення великих (~10 – 40 нм) частинок неправильної форми.

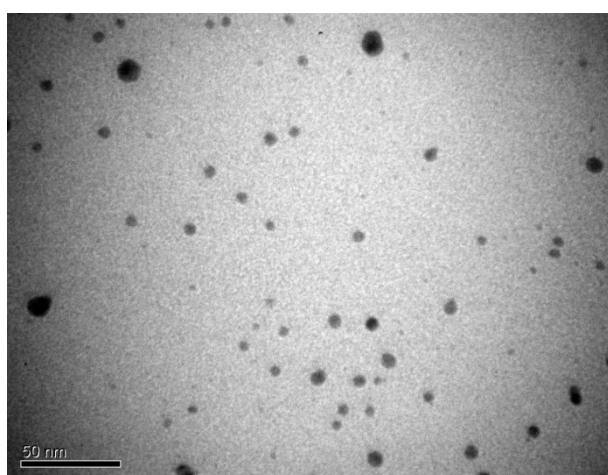


(a)

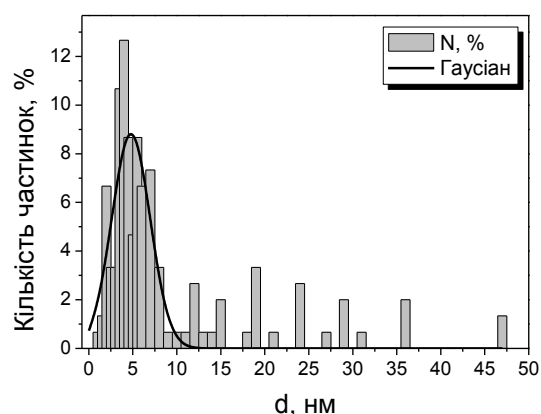


(б)

Рис. 3.29. TEM-зображення (а) та гістограма розподілу частинок за розміром AgNPs, отриманих при 70 °С за вихідних концентрацій  $\text{Ag}^+$  і RL рівних  $10 \times 10^{-4}$  моль/л і 4 г/л відповідно

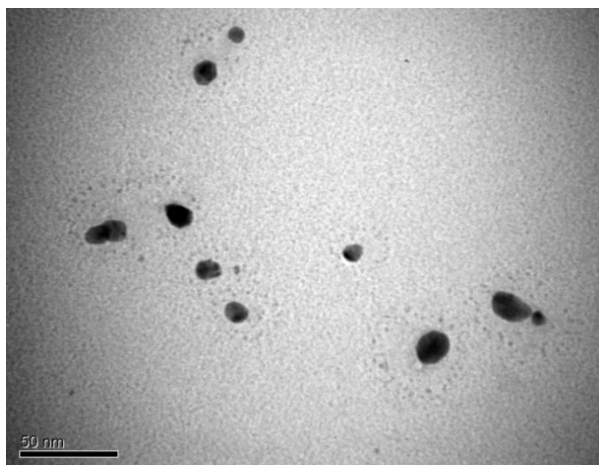


(a)

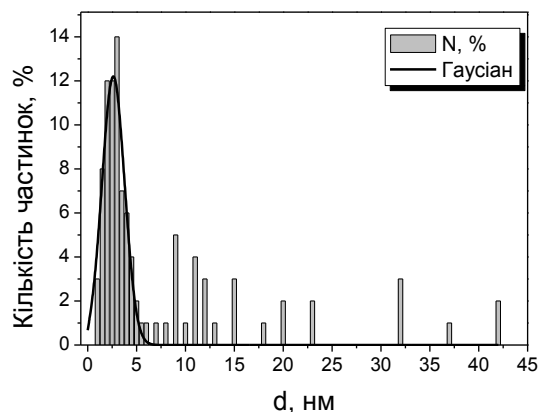


(б)

Рис. 3.30. TEM-зображення (а) та гістограма розподілу частинок за розміром AgNPs, отриманих при 70 °С за вихідних концентрацій  $\text{Ag}^+$  і RL рівних  $2 \times 10^{-4}$  моль/л і 1 г/л відповідно



(a)



(б)

Рис. 3.31. TEM-зображення (а) та гістограма розподілу частинок за розміром AgNPs, отриманих при 70 °С за вихідних концентрацій  $\text{Ag}^+$  і RL рівних  $2 \times 10^{-4}$  моль/л і 2 г/л відповідно

На основі отриманих TEM-зображень побудовані гістограми розподілу частинок за розмірами (рис. 3.27 – 3.31, б). Слід зазначити, що наведені гістограми побудовані на основі аналізу від 3 до 6 мікрофотографій (120 – 150 частинок) для кожної з умов проведення експерименту. Як видно з наведених гістограм (рис. 3.13 – 3.15), фракція частинок в межах 1 – 4 нм становить більше 70 %, водночас, розподіл великих (від 10 нм) частинок є немонотонним і не може бути описаним навіть з використанням полімодальних функцій розподілу. Це непрямо підтверджує наведену вище гіпотезу про коагуляцію частинок під час підготовки зразків до TEM-досліджень, оскільки у випадку коагуляції AgNPs на стадії їх росту з можливим подальшим автокаталітичним ростом утворених агломератів, розподіл отриманих AgNPs повинен бути більш монотонним без спостережуваних в нашому випадку «провалів» між фракціями частинок різного розміру.

Тому для аналізу розподілу AgNPs за розміром та встановлення значень їх середнього діаметру ( $d$ ) та PSD ( $\Delta d$ ), вибрані початкові ділянки гістограм: 0 – 5 нм для випадків 3.27 – 3.29 і 3.31 та 0 – 10 для рис. 3.30. Розраховані з використанням функції Гауса значення  $d$  та  $\Delta d$  наведені в табл. 3.10.

Таблиця 3.10

## Вплив умов синтезу на розмір отримуваних AgNPs

№	$[\text{Ag}^+]_0$ , моль/л	C(RL), г/л	$d \pm \Delta d$ , нм	Фракція частинок з розміром 1 – 4 нм, %
1	$2 \times 10^{-4}$	4	$2.6 \pm 1.4$	70
2	$5 \times 10^{-4}$	4	$2.6 \pm 1.3$	70
3	$10 \times 10^{-4}$	4	$2.6 \pm 1.2$	75
4	$2 \times 10^{-4}$	1	$4.8 \pm 4.3$	40
5	$2 \times 10^{-4}$	2	$2.6 \pm 2.2$	60

Як видно з даних табл. 3.10, збільшення концентрації іонів срібла практично не впливає на розмір отримуваних AgNPs – значення їх середнього діаметру і PSD є практично однаковими; дещо вищим є значення фракції частинок з розміром 1 – 4 нм для вихідної концентрації  $[\text{Ag}^+]_0 = 10 \times 10^{-4}$  моль/л, однак це може бути спричинено похибкою при аналізі TEM-зображень. Водночас, як і слід було очікувати, зі зниженням концентрації RL до 2 г/л спостерігається зростання  $\Delta d$  AgNPs, а при подальшому зниженні концентрації стабілізатора разом з  $\Delta d$  зростає також і значення середнього діаметра частинок.

## 3.3.3 Формальний аналіз кінетики формування AgNPs в розчинах RL

На основі експериментальних даних, наведених в Розділах 3.1 і 3.2 можна зробити наступні узагальнення, які необхідні для подальшого аналізу механізму формування AgNPs в розчинах RL:

- ✓ кінетична крива формування AgNPs характеризується чітко вираженим індукційним періодом і є S-подібною, що вказує на те, що реакція відновлення  $\text{Ag}^+$  в розчинах RL є автокаталітичною;
- ✓ порядок реакції за RL рівний одиниці, тому, враховуючи, що концентрація рамноліпиду в розчині у всіх випадках є набагато

більшою, ніж концентрація іонів срібла, «брутто-процес» формування AgNPs можна представити як  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$ ;

- ✓ зважаючи на високу енергію активації нуклеації (135 кДж/моль), дифузійна природа процесу зародження нової фази є малоїмовірною, тобто лімітуючою стадією нуклеації є хімічний процес відновлення іонів срібла рамноліпідом, відповідно, впливом можливого дифузійно-контрольованого акту нуклеації (створення перенасичення, що призводить до локальних флуктуацій концентрації атомів і/або поліатомних кластерів срібла за класичною теорією нуклеації) можна знехтувати під час аналізу кінетики формування AgNPs;
- ✓ зважаючи на результати TEM-досліджень, можна з високою ймовірністю припустити, що коагуляція наночастинок під час їх росту є малоїмовірною у випадку високої (4 г/л) концентрації RL, тобто для опису процесу формування AgNPs доцільно використати різні модифікації схем Фінке-Ватзкі.

Тому кінетичні криві формування AgNPs в розчинах RL були проаналізовані з використанням схем **FW-2** (1.31), **FW-3** (1.32), **FW-4** (1.33) і **FW-4(a)** (1.34). Системи диференціальних рівнянь для таких схем мають вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= -k_{1,obs}A - k_g AB \\ \frac{dB}{dt} &= k_{1,obs}A + k_g AB \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= -k_{1,obs}A - k_g AB \\ \frac{dB}{dt} &= k_{1,obs}A + k_g AB - 2k_3 B^2 \\ \frac{dC}{dt} &= k_3 B^2 \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned}\frac{dA}{dt} &= -k_{1,obs}A - k_g AB \\ \frac{dB}{dt} &= k_{1,obs}A + k_g AB - 2k_3B^2 - k_4BC \\ \frac{dC}{dt} &= k_3B^2 + 0.5k_4BC\end{aligned}\quad (3.10)$$

$$\begin{aligned}\frac{dA}{dt} &= -k_{1,obs}A - k_g AB - k_4AC \\ \frac{dB}{dt} &= k_{1,obs}A + k_g AB - 2k_3B^2 \\ \frac{dC}{dt} &= k_3B^2 + 0.5k_4AC\end{aligned}\quad (3.11)$$

Тут А – прекурсор ( $Ag^+$ ), В – атом металу в складі наночастинки ( $Ag^0$ ), С – агломерати.

Схема **FW-2** зазвичай застосовується для опису кінетики формування металевих наночастинок в розчинах за відсутності агломерації частинок [64, 224-232]. Водночас, схеми **FW-3**, **FW-4** і **FW-4(а)** враховують процеси агрегації наночастинок (3.9), вторинної агломерації частинок (3.10), а також автокаталітичний ріст агломератів (3.11). В табл. 3.11 наведені спостережувані константи швидкостей відповідних реакцій, отримані в результаті оптимізації експериментальних кінетичних кривих.

Виявлено, що за концентрації RL 4 г/л кінетичні криві задовільно описуються схемою **FW-2**. Як видно з даних табл. 3.11, розраховані за схемами **FW-2** і **FW-3** значення  $k_{1,obs}$  і  $k_g$  практично збігаються в діапазоні вихідних концентрацій нітрату срібла 0,0002 – 0,001 моль/л, значення  $k_3$  є низькими порівняно з  $k_g$ , а величина середнього квадратичного відхилення (Root Mean Square, RMS) для досліджених випадків не залежить від вибраної моделі. Додатково слід зазначити, що розраховані за схемами **FW-2** і **FW-3** кінетичні криві формування AgNPs практично збігаються (рис. 3.32).

Таблиця 3.11

Розраховані за схемами **FW-2**, **FW-3**, **FW-4** і **FW-4a** значення спостережуваних констант швидкостей формування AgNPs в розчинах рамноліпиду

$[Ag^+]_0$ , моль/л	$[RL]$ , г/л	Параметр	<b>FW-2</b>	<b>FW-3</b>	<b>FW-4</b>	<b>FW-4a</b>
0,0002	4	$k_{1,obs}$ , $XB^{-1}$	0.0032	0.004	—	—
		$k_g$ , $MOB^{-1} \cdot L \cdot XB^{-1}$	1890	1800	—	—
		$k_3$ , $MOB^{-1} \cdot L \cdot XB^{-1}$	—	190	—	—
		$k_4$ , $MOB^{-1} \cdot L \cdot XB^{-1}$	—	—	—	—
		<b>RMS</b>	$4 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-6}$	—	—
0,0005	4	$k_{1,obs}$ , $XB^{-1}$	0.006	0.004	—	—
		$k_g$ , $MOB^{-1} \cdot L \cdot XB^{-1}$	1260	1260	—	—
		$k_3$ , $MOB^{-1} \cdot L \cdot XB^{-1}$	—	200	—	—
		$k_4$ , $MOB^{-1} \cdot L \cdot XB^{-1}$	—	—	—	—
		<b>RMS</b>	$6 \times 10^{-6}$	$6 \times 10^{-6}$	—	—
0,001	4	$k_{1,obs}$ , $XB^{-1}$	0.008	0.007	—	—
		$k_g$ , $MOB^{-1} \cdot L \cdot XB^{-1}$	1300	1350	—	—
		$k_3$ , $MOB^{-1} \cdot L \cdot XB^{-1}$	—	0.01	—	—
		$k_4$ , $MOB^{-1} \cdot L \cdot XB^{-1}$	—	—	—	—
		<b>RMS</b>	$1 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-5}$	—	—
0,0002	1	$k_{1,obs}$ , $XB^{-1}$	0.007	0.0016	0.0016	0.0014
		$k_g$ , $MOB^{-1} \cdot L \cdot XB^{-1}$	830	1650	1680	1800
		$k_3$ , $MOB^{-1} \cdot L \cdot XB^{-1}$	—	960	980	2050
		$k_4$ , $MOB^{-1} \cdot L \cdot XB^{-1}$	—	—	0	540
		<b>RMS</b>	$8 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-6}$	$4 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-6}$
0,0002	2	$k_{1,obs}$ , $XB^{-1}$	0.004	0.0023	0.0023	0.0016
		$k_g$ , $MOB^{-1} \cdot L \cdot XB^{-1}$	1300	1660	1650	1900
		$k_3$ , $MOB^{-1} \cdot L \cdot XB^{-1}$	—	440	430	1500
		$k_4$ , $MOB^{-1} \cdot L \cdot XB^{-1}$	—	—	0	1200
		<b>RMS</b>	$5 \times 10^{-6}$	$2.6 \times 10^{-6}$	$2.6 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$

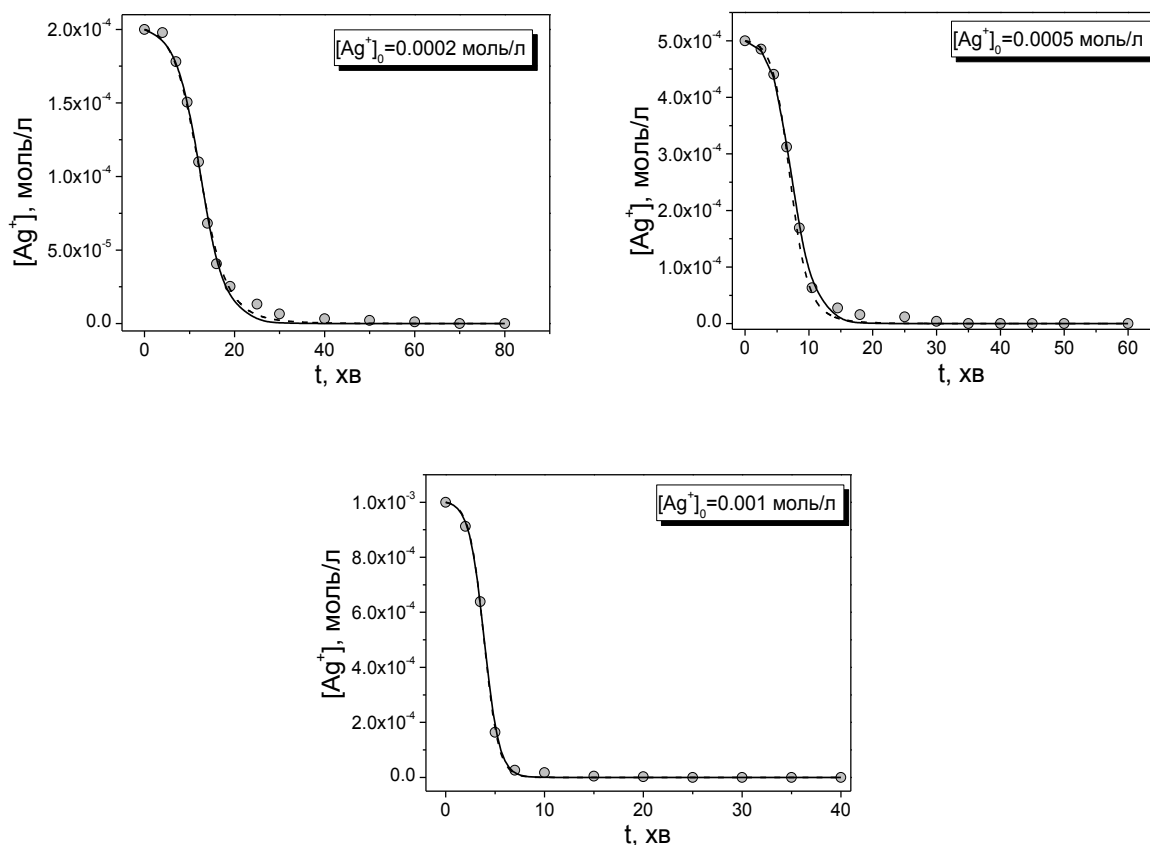


Рис. 3.32. Співставлення експериментальних кінетичних кривих (точки) відновлення  $Ag^+$  рамноліпідом з розрахованими за схемами **FW-2** (—) і **FW-3** (- -)

Таким чином, аналіз кінетичних кривих формування AgNPs за різних вихідних концентрацій  $AgNO_3$  підтверджує наведене вище припущення про відсутність агломерації частинок на стадії їх росту.

Водночас, при зниженні концентрації RL, полідисперсність отриманих частинок, а також їх середній діаметр зростають (табл. 3.10), тобто імовірними є процеси агломерації в системі. Таке припущення добре узгоджується з результатами розрахунків, наведеними в табл. 3.11. Як бачимо, при використанні для опису кінетики формування AgNPs за різних концентрацій RL схеми **FW-3**, значення RMS знижується вдвічі, а найнижче значення середнього квадратичного відхилення спостерігається при оптимізації експериментальних даних за схемою **FW-4a**.

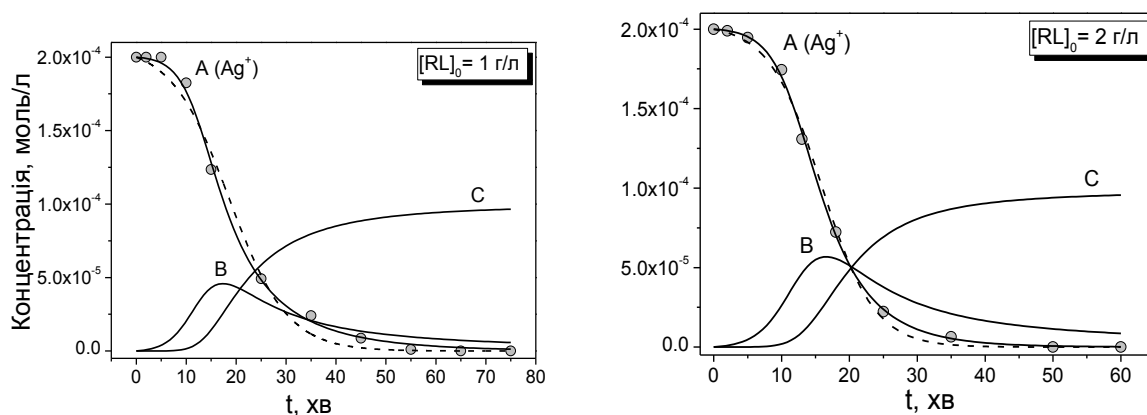


Рис. 3.33. Розраховані за схемами **FW-2** (- -) і **FW-4a** (—) значення концентрацій **A**, **B** і **C**. Точки – експериментальні дані, вихідна концентрація  $\text{AgNO}_3$  – 0,0002 моль/л

Як видно з рис. 3.33, кінетичні криві надзвичайно добре описуються за схемою **FW-4a**, тобто формування  $\text{AgNPs}$  за низьких концентрацій рамноліпиду відбувається через стадію утворення агломератів частинок з їх подальшим автокаталітичним ростом. Слід зазначити, що значення спостережуваних констант швидкостей зародження, росту, агрегації та вторинного автокаталітичного росту  $\text{AgNPs}$  не можуть бути прямо використані для оцінки розміру та концентрації отримуваних наночастинок через псевдо-гомогенне наближення, використане в моделях **FW**. Однак, варто звернути увагу на значення констант швидкості коагуляції ( $k_3$ ) та вторинного автокаталітичного росту ( $k_4$ ) наночастинок за концентрацій  $\text{RL}$  1 та 2 г/л. Як видно з даних табл. 3.11, значення  $k_3$  для низької концентрації  $\text{RL}$  є вищим, порівняно з  $k_g$  і  $k_4$ , що вказує на переважання процесів коагуляції в реакційній суміші. Водночас, при збільшенні концентрації  $\text{RL}$  до 2 г/л, різко зростає значення  $k_4$ , а  $k_3$  – знижується. Тобто в даному випадку переважаючими є процеси росту (як первинного, так і вторинного) частинок.

Наведні міркування добре узгоджуються з результатами ТЕМ-досліджень отриманих  $\text{AgNPs}$  (табл. 3.10). Зниження концентрації  $\text{RL}$  в реакційній суміші до 2 г/л призводить до зростання полідисперсності частинок, яке спричинене



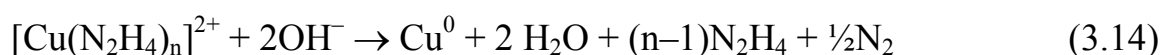
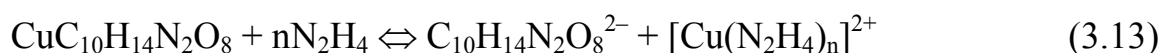
вторинним автокаталітичним ростом агломератів ( $k_4$ ), однак середній діаметр AgNPs практично не змінюється. При подальшому зниженні концентрації RL, кількість ПАР в розчині стає недостатньою для ефективної стабілізації AgNPs, відповідно визначальними в системі є процеси агломерації ( $k_3$ ) і разом з полідисперсністю зростає середній діаметр частинок.

### 3.4 Синтез CuNPs у водних розчинах [419]

В зв'язку зі значно нижчим окисно-відновним потенціалом міді порівняно зі сріблом, синтез CuNPs у водних розчинах необхідно проводити за більш жорстких умов. Зокрема відомо [419], що за низьких значень рН утворений за реакцією відновлення  $\text{Cu}^{2+}$  гідразинном продукт містить домішки  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  та  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Даний факт можна пояснити тим, що окисно-відновний потенціал напівреакції (3.12) в лужному середовищі є вп'ятеро вищим, ніж в нейтральному ( $-1,16$  В порівняно з  $-0,23$  В) [420].



Водночас, зростання рН реакційної суміші призводить до утворення осаду гідроксиду міді. Тому, зважаючи на мету даної частини роботи – дослідження впливу умов синтезу на кінетику формування CuNPs за умов гомогенної нуклеації – синтез CuNPs проводили в лужному середовищі ( $[\text{NaOH}]_0 = 0,4$  моль/л) та за надлишку гідразину (0,2 моль/л), а для запобігання утворення осаду  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  використаний Трилон Б (0,02 моль/л). Відповідно, зважаючи на умови проведення досліджень, хімічні перетворення, які відбуваються в системі, можна записати як [421-423]:



### 3.4.1 Вплив вихідної концентрації $\text{Cu}^{2+}$ на кінетику формування і властивості CuNPs

Кінетику відновлення іонів міді гідразинном досліджували за методом волнометрії (Розділ 2.2.1.4). Після завершення реакції та виділення утвореного осаду записували спектри поглинання супернатанту. Виявлено, що у всіх випадках ступінь перетворення  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0$  є не нижчою ніж 98 %.

При аналізі отриманих даних виявлено, що об'єм виділеного газу, зафіксований експериментальною установкою, у всіх випадках співпадає з розрахованим за реакцією (3.14). Тому, з метою спрощення подальшого аналізу даних, кінетичні криві наведені в координатах «концентрація  $\text{Cu}^{2+}$  – час» (рис. 3.16).

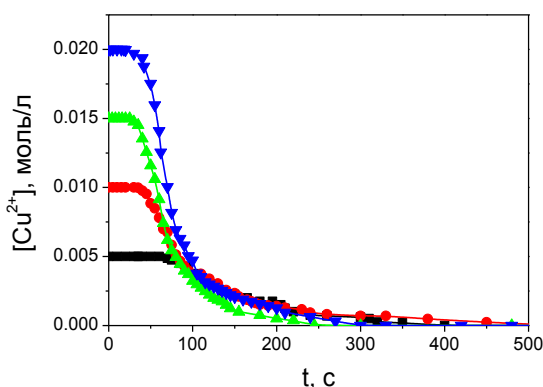


Рис. 3.34. Кінетичні криві відновлення  $\text{Cu}^{2+}$  гідразинном за різних вихідних концентрацій сульфату міді

За кінетичними кривими визначені значення часу індукційного періоду, максимальної швидкості  $(d[\text{Cu}^{2+}]/dt)_{\text{max}}$  росту CuNPs, а також значення концентрацій іонів  $\text{Cu}^{2+}$   $[\text{Cu}^{2+}]_{\text{max}}$  в точці максимальної швидкості процесу (табл. 3.12).

Таблиця 3.12

Кінетичні параметри формування CuNPs

$[\text{Cu}^{2+}]_0$ , МОЛЬ/Л	$t_{\text{ind}}$ , с	$d[\text{Cu}^{2+}]/dt)_{\text{max}} \cdot 10^5$ , МОЛЬ/Л·С	$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{max}}$ , МОЛЬ/Л
0,005	70	3,5	0,0022
0,01	35	12	0,0047
0,015	25	24	0,0068
0,02	18	38	0,0089

Як видно з рис. 3.34, кінетичні криві є S-подібними і характеризуються наявністю певного індукційного періоду, що може вказувати на автокаталітичну природу процесу формування CuNPs. Тому, зважаючи на умови проведення експерименту (надлишок гідразину і луку), а також наведені вище міркування, отримані кінетичні криві можна оптимізувати з використанням схем **FW** (рівняння 1.31 – 1.34, Розділ 1.1.2.2), приймаючи за концентрацію прекурсору (**A**) концентрацію  $\text{Cu}^{2+}$ , розраховану за значенням конверсії реакції.

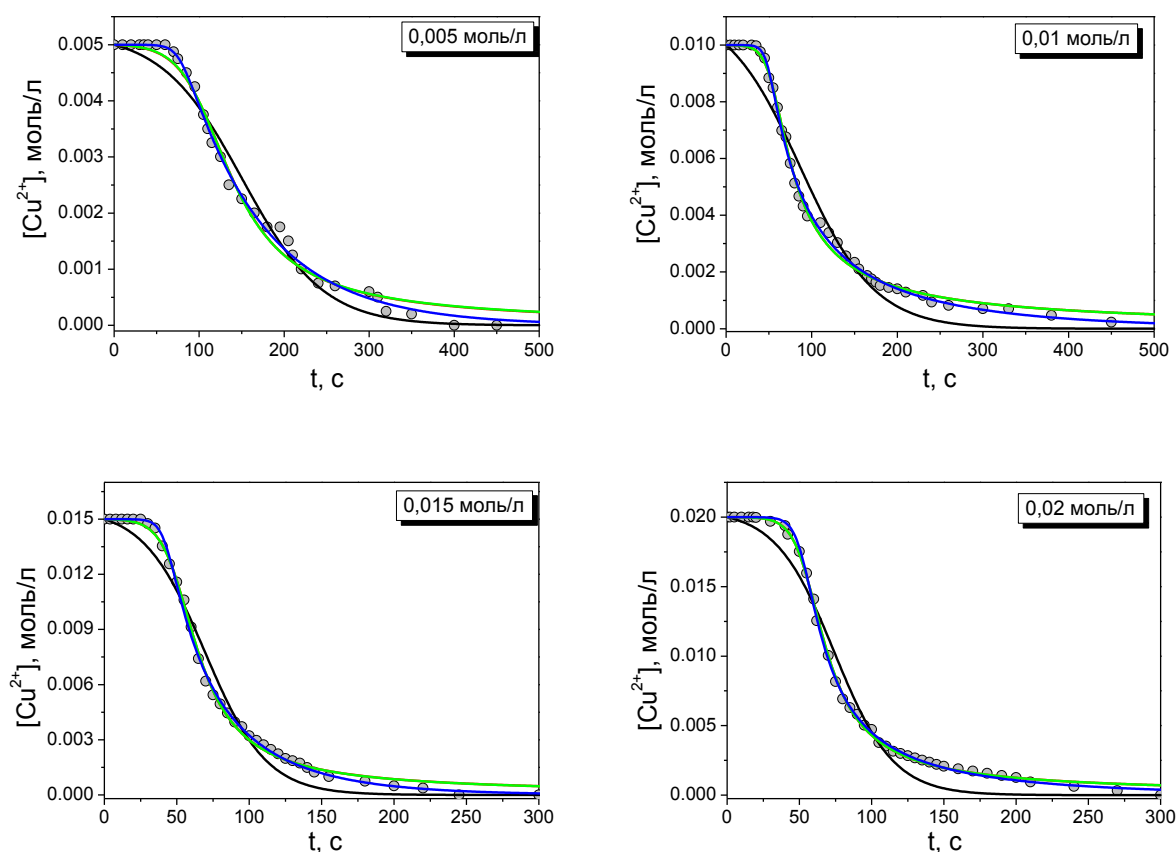


Рис. 3.35. Співставлення експериментальних кінетичних кривих (точки) відновлення  $\text{Cu}^{2+}$  гідрaziном з розрахованими за схемами **FW-2** (—), **FW-3** (—), **FW-4** (—) і **FW-4a** (—)

Як видно з наведених на рис. 3.35 даних, на відміну від кінетики формування AgNPs, кінетичні криві відновлення іонів міді незадовільно описуються схемою FW-2, а найнижче значення RMS спостерігається (табл. 3.13) при використанні для оптимізації схеми **FW-4a**, яка враховує вторинний ріст агломератів (схеми 1.34 і 3.11).

Таблиця 3.13

Розраховані за схемами **FW-2**, **FW-3**, **FW-4** і **FW-4a** значення спостережуваних констант швидкостей формування CuNPs

$[\text{Cu}^{2+}]_0$ , моль/л	Параметр	<b>FW-2</b>	<b>FW-3</b>	<b>FW-4</b>	<b>FW-4a</b>
0,005	$k_{1,\text{obs}}$ , $\text{с}^{-1}$	$8,4 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-7}$
	$k_g$ , $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$	4,0	9,0	9,2	25,6
	$k_3$ , $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$	—	7,5	7,9	150
	$k_4$ , $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$	—	—	$1 \times 10^{-8}$	3,9
	<b>RMS</b>	$2,6 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-4}$
0,01	$k_{1,\text{obs}}$ , $\text{с}^{-1}$	0,003	$3,6 \times 10^{-5}$	$3,6 \times 10^{-5}$	$7,1 \times 10^{-7}$
	$k_g$ , $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$	2,0	12,3	12,3	21,6
	$k_3$ , $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$	—	24,2	24,1	98
	$k_4$ , $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$	—	—	$1 \times 10^{-8}$	2,1
	<b>RMS</b>	$6,7 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$1,5 \times 10^{-4}$
0,015	$k_{1,\text{obs}}$ , $\text{с}^{-1}$	0,002	$1,2 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$9,6 \times 10^{-7}$
	$k_g$ , $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$	3,0	7,8	7,8	16,6
	$k_3$ , $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$	—	7,1	7,0	59
	$k_4$ , $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$	—	—	$1 \times 10^{-8}$	0,99
	<b>RMS</b>	$7,8 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,5 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$
0,02	$k_{1,\text{obs}}$ , $\text{с}^{-1}$	0,001	$2,4 \times 10^{-5}$	$2,4 \times 10^{-5}$	$9,9 \times 10^{-7}$
	$k_g$ , $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$	2,4	6,9	6,9	10,4
	$k_3$ , $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$	—	7,4	7,3	21,5
	$k_4$ , $\text{моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{с}^{-1}$	—	—	$1 \times 10^{-8}$	0,7
	<b>RMS</b>	$11 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-4}$

Також слід зазначити, що оптимізація кінетичних кривих за схемами **FW-3** і **FW-4** показує схожі результати – розраховані кінетичні криві практично

зливаються (червона і зелена лінії на рис. 3.35), а значення  $k_4$  прямує до нуля (табл. 3.13).

Зважаючи на проведені розрахунки можна припустити, що формування CuNPs в дослідженій системі відбувається як послідовність перетворень «нуклеація – ріст – агломерація – вторинний ріст агломератів». Водночас необхідно відмітити, що спостережувані константи швидкостей процесів змінюються зі зміною вихідної концентрації іонів міді. Так, значення  $k_{1,obs}$  зростає з ростом  $[Cu^{2+}]_0$ , а  $k_g$  – зменшується. Така ситуація є типовою для випадків використання схем **FW** при оптимізації кінетичних кривих формування металевих наночастинок (наприклад, див. [64], табл. 3.1) і, ймовірно, спричинена псевдо-гомогенним наближенням, яке використане в схемах **FW**.

З використанням чисельних методів інтегрування та на основі наведених в табл. 3.13 значень спостережуваних констант швидкостей розв'язано систему диференціальних рівнянь, яка описує схему **FW-4a** (рис. 3.36).

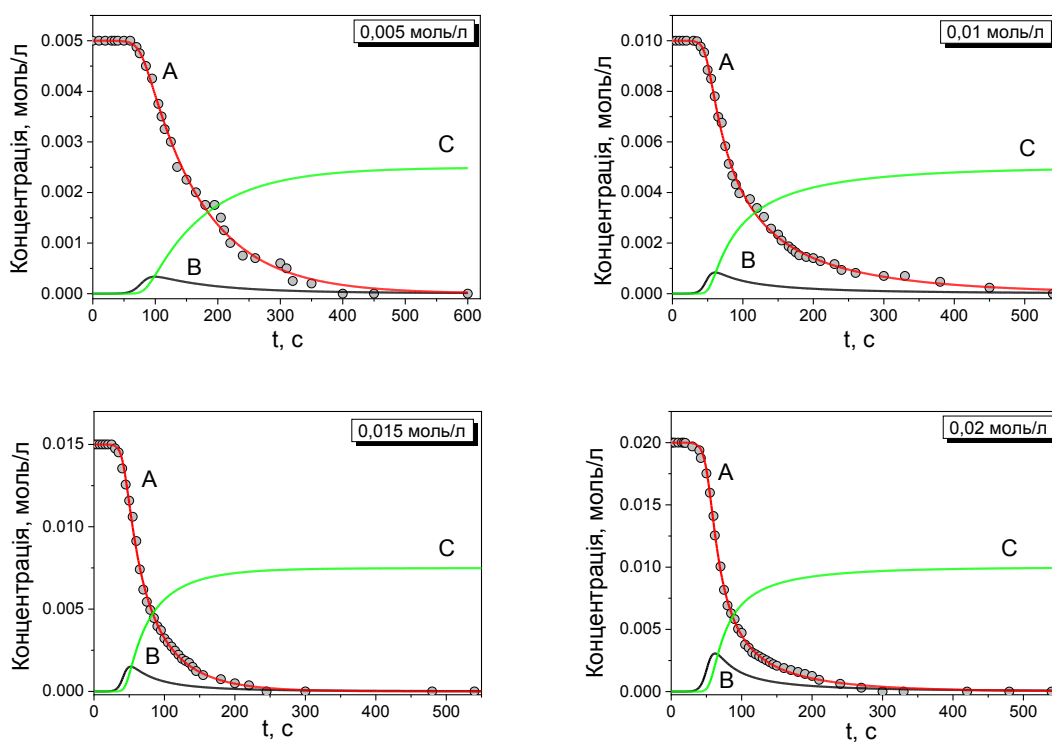


Рис. 3.36. Розраховані за схемою **FW-4a** значення концентрацій **A**, **B** і **C**.

Точки – експериментальні дані

Як впливає з рис. 3.36, агломерація частинок починається вже на початкових стадіях процесу, а концентрація  $C$  зростає паралельно із зниженням концентрації  $A$ . Водночас, схема **FW-4a** не дає змоги розрізнити внесок в кінетику формування CuNPs процесів агрегації та вторинного автокаталітичного росту частинок.

Отримані CuNPs досліджені з використанням SEM, EDS та XRD (рис. 3.37).

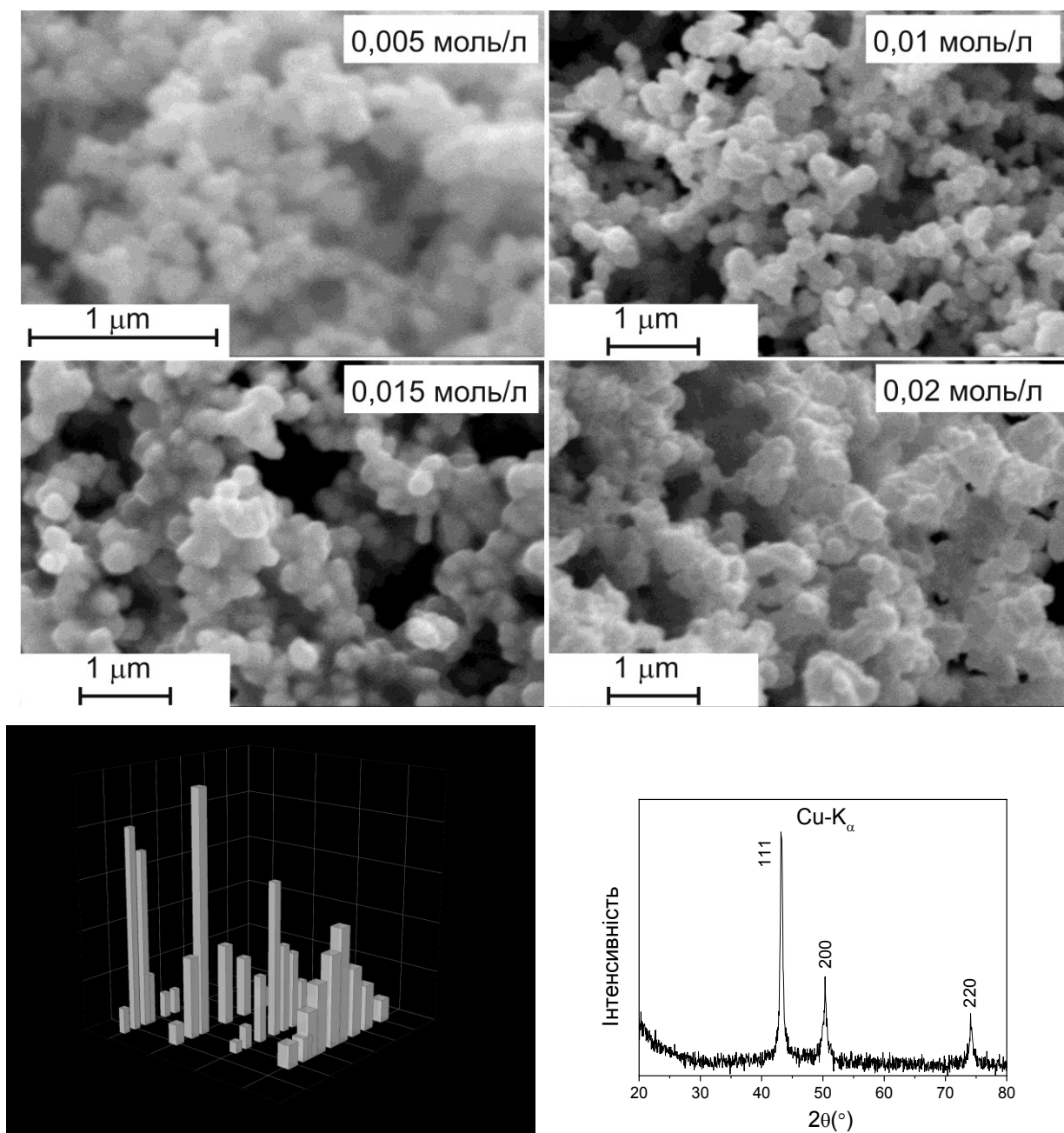


Рис. 3.37. SEM-зображення CuNPs, отриманих за різних вихідних концентрацій  $\text{CuSO}_4$ , гістограми їх розподілу за розмірами та дифрактограма CuNPs, отриманих за вихідної концентрації  $\text{Cu}^{2+}$  0,01 моль/л

Виявлено, що вміст міді в отриманих CuNPs у всіх випадках перевищує 95 % мас. (табл. 3.14, рис. Б.1), а також *i*) частинки є здебільшого неправильної форми; *ii*) їх розмір і PSD зростають зі збільшенням вихідної концентрації іонів міді; *iii*) розмір кристалітів в отриманих зразках є набагато меншим порівняно з розміром власне наночастинок міді (18 нм порівняно з ~150 нм).

Таблиця 3.14

Властивості CuNPs, отриманих за різних вихідних концентрацій  $\text{Cu}^{2+}$

$[\text{Cu}^{2+}]_0$ , моль/л	Вміст Cu, % мас.	$d \pm \Delta d$ , нм	$N \cdot 10^{-13}$ , л <sup>-1</sup>
0,005	97,88	110 ± 20	4,5
0,01	95,09	170 ± 40	2,5
0,015	96,91	210 ± 70	1,6
0,02	97,31	250 ± 100	1,2

Встановлені факти однозначно вказують на коагуляцію наночастинок міді під час їх формування, що добре узгоджується з раніше зробленим на основі аналізу кінетичних відновлення  $\text{Cu}^{2+}$  припущенням. Таким чином, можна вважати, що використання схем **FW-2**, **FW-3**, **FW-4** і **FW-4a** для оцінки кінетики формування металевих наночастинок є цілком доцільним з точки зору якісного опису процесу. Однак, як неодноразово вказувалося вище, «уявні константи» («*relatively constants*») [242] швидкостей зародження, росту, агрегації та вторинного автокаталітичного росту не можуть бути прямо використані для оцінки розміру та концентрації отримуваних наночастинок через використане авторами псевдо-гомогенне наближення.

#### 3.4.2 Вплив температури на кінетику формування та властивості CuNPs

Для визначення активаційних параметрів процесу формування CuNPs досліджено вплив температури на кінетику відновлення  $\text{Cu}^{2+}$  гідратином та розмір отримуваних частинок (рис. 3.38).

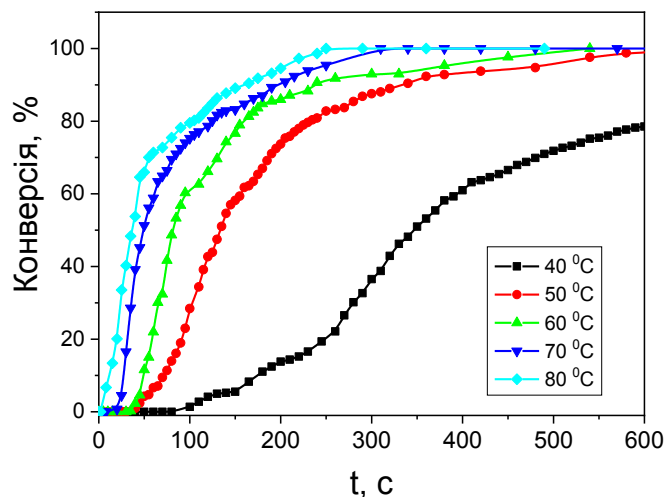


Рис. 3.38. Кінетичні криві формування CuNPs при різних температурах

Як і слід було очікувати, час індукційного періоду реакції з ростом температури зменшується, а швидкість росту CuNPs – зростає. За значеннями  $t_{\text{ind}}$  та  $d[\text{Cu}^{2+}]/dt)_{\text{max}}$  розраховані енергії активації зародження та росту CuNPs (рис. 3.39), які становлять  $57 \pm 5$  і  $43 \pm 6$  кДж/моль відповідно. Такі значення є дещо вищими порівняно із значеннями  $E_A$  зародження і росту AgNPs (*vide supra*), що, імовірно, зумовлено різницею редокс-потенціалів для срібла і міді.

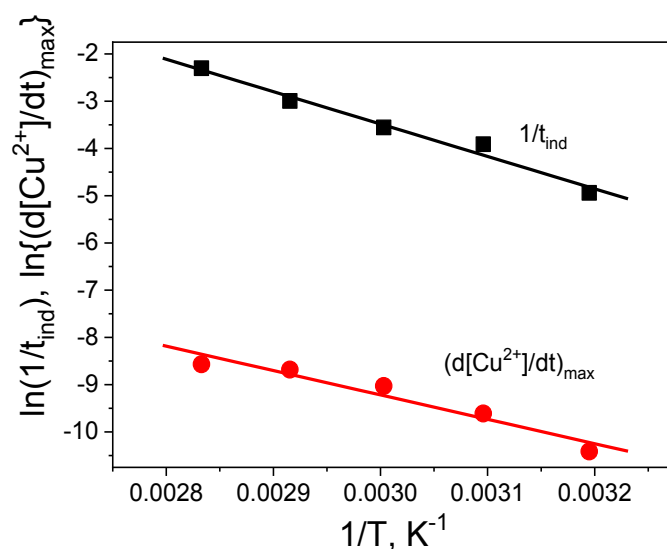


Рис. 3.39. Залежності швидкостей зародження та росту CuNPs від температури в координатах рівняння Арреніуса



Таблиця 3.15

Залежність кінетичних параметрів формування та розміру CuNPs від температури

$t, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{ind}}, \text{c}$	$d[\text{Cu}^{2+}]/dt)_{\text{max}} \cdot 10^5, \text{ моль/л}\cdot\text{с}$	$d \pm \Delta d, \text{ нм}$	$N \cdot 10^{-13}, \text{ л}^{-1}$
40	140	3,0	$160 \pm 100$	1,5
50	50	6,7	$150 \pm 60$	2,7
70	20	17	$130 \pm 60$	4,0
80	10	19	$130 \pm 40$	4,7

Отримані CuNPs досліджені з використанням SEM (рис. Б2, Додаток Б).

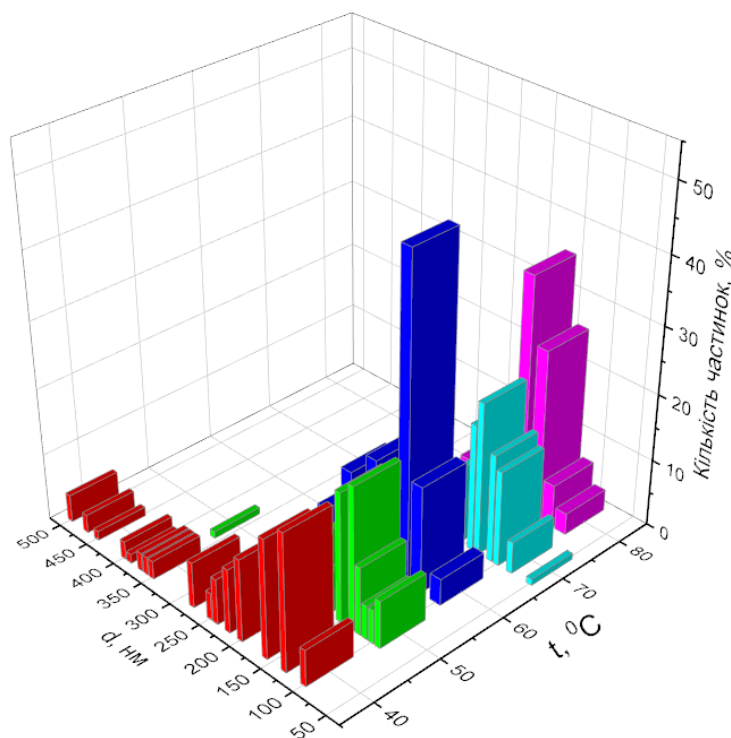


Рис. 3.40. Гістограма розподілу за розмірами CuNPs, отриманих за різних температур.

Виявлено, що з ростом температури середній діаметр CuNPs змінюється незначно, а PSD різко звужується з підвищенням температури від 40 до 50 °C (рис. 3.40, табл. 3.15).

### 3.5 Синтез NiNPs у розчинах етиленгліколю [424]

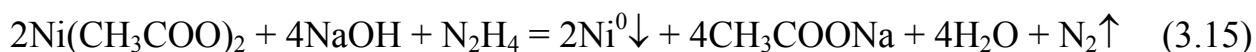
Для синтезу NiNPs розроблено цілу низку хімічних методів, найбільш перспективними серед яких є методи, які базуються на реакції відновлення іонів  $\text{Ni}^{2+}$  до металічного нікелю в поліольному [156, 177, 425-427] (гомогенному) середовищі або у зворотних міцелах [428]. Отримувані за такими способами NiNPs відрізняються як розміром, так і формою частинок, зокрема, при поліольному синтезі утворювані наночастинки є кулеподібної форми, тоді як при синтезі у зворотних міцелах можливим є формування нанострижнів довжиною 100 – 200 нм [429].

Водночас, не зважаючи на велику кількість публікацій, які присвячені дослідженню властивостей та розробці методів отримання нано– та мікрочастинок нікелю, кінетичні закономірності зародження і росту нової фази вивчені недостатньо.

Тому метою даного Розділу було дослідження кінетики синтезу NiNPs в середовищі етиленгліколю (ЕГ) та встановлення зв'язку між кінетичними параметрами процесу і розмірами отримуваних частинок.

#### 3.5.1 Вплив початкової концентрації ацетату нікелю на швидкість відновлення $\text{Ni}^{2+}$ гідрaziном

NiNPs синтезували за реакцією (3.15) відновлення нікель ацетату гідрaziном (0,15 моль/л) за присутності натрій гідроксиду (0,06 моль/л) в середовищі ЕГ при 70 °С.



Вибір етиленгліколю як середовища для синтезу наночастинок нікелю зумовлений можливістю проведення процесу за відсутності поверхнево-активних речовин [426], а також необхідністю запобігання випадання осаду гідроксиду нікелю в присутності NaOH, оскільки окисно-відновні потенціали

напівреакцій (3.12) і (3.16) в нейтральному середовищі є практично однаковими (–0,23 В). Водночас, в лужному середовищі окисно-відновний потенціал напівреакції (3.12) становить –1,16 В [420].



Кінетика реакції досліджувалася за методом турбідиметрії. Досліджений вплив вихідної концентрації  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  на кінетику формування NiNPs (рис. 3.41). За кінетичними кривими розраховані параметри процесу, а саме, тривалість  $t_{\text{ind}}$  початкової ділянки (час індукційного періоду) і максимальну швидкість зміни оптичної густини (O.D.) розчину  $(d(\text{O.D.})/dt)_{\text{max}}$ , яку, зважаючи на методику проведення досліджень, можна прийняти пропорційною до швидкості накопичення продукту або до швидкості відновлення іонів нікелю гідратином.

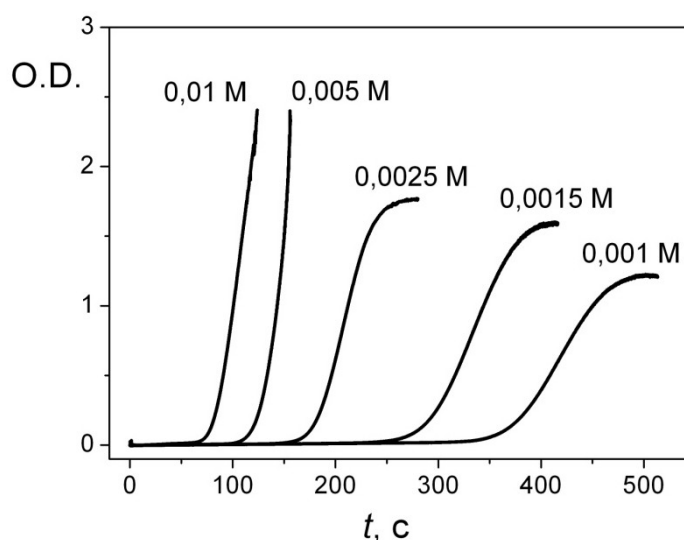


Рис. 3.41. Типові кінетичні криві формування NiNPs

Варто зазначити, що експериментальна похибка при побудові окремої кінетичної кривої є достатньо малою. Водночас, в зв'язку із значною флуктуаційною чутливістю процесу формування NiNPs, розкид кінетичних кривих при однакових умовах проведення експерименту значно перевищує похибку індивідуальної кінетичної кривої. Тому для кожної умови проведення експерименту було отримано від 8 до 15 кінетичних кривих, а результати

розрахунків усереднювалися, що підвищувало достовірність отриманих оцінок. Розраховані кінетичні параметри реакції наведені в табл. 3.16.

Таблиця. 3.16

Кінетичні параметри формування NiNPs при різних початкових концентраціях нікель ацетату

$[\text{Ni}^{2+}]_0$ , моль/л	$t_{\text{ind}}$ , с	$(d(\text{O.D.})/dt)_{\text{max}}$ , $\text{с}^{-1}$
0,001	$430 \pm 90$	$0,011 \pm 0,002$
0,0015	$290 \pm 60$	$0,020 \pm 0,004$
0,0025	$170 \pm 40$	$0,031 \pm 0,001$
0,005	$130 \pm 40$	$0,063 \pm 0,009$
0,01	$80 \pm 20$	$0,068 \pm 0,006$

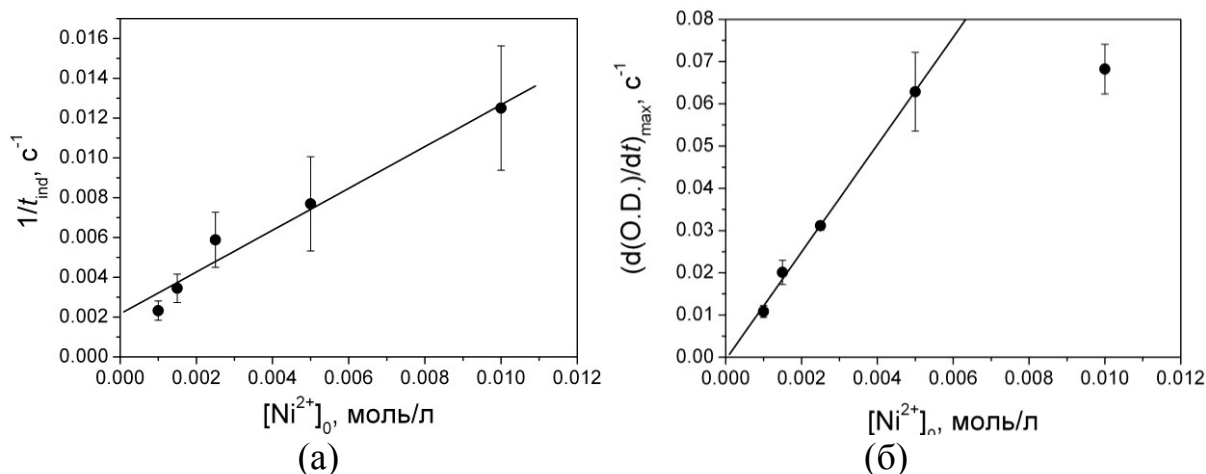


Рис. 3.42. Залежності швидкостей зародження (а) і росту (б) NiNPs від початкової концентрації  $\text{Ni}^{2+}$

Виявлено, що швидкості зародження ( $1/t_{\text{ind}}$ ) і росту ( $(d(\text{O.D.})/dt)_{\text{max}}$ ) NiNPs лінійно зростають зі збільшенням вихідної концентрації нікель ацетату (рис. 3.42). Водночас, деяке відхилення  $(d(\text{O.D.})/dt)_{\text{max}}$  від лінійної залежності при високій концентрації  $\text{Ni}^{2+}$  імовірно можна пояснити коагуляцією частинок.

### 3.5.2 Властивості наночастинок нікелю, отриманих за різних початкових концентрацій $\text{Ni}^{2+}$

Отримані NiNPs досліджені з використанням SEM (рис. 3.43, рис. В1 – В5, Додаток В). Встановлено, що отримані NiNPs є кулеподібної форми з середнім

діаметром частинок 140 – 180 нм, які формують ланцюжкові агломерати. Також слід відмітити невисоку полідисперсність NiNPs отриманих за низької вихідної концентрації  $\text{Ni}^{2+}$  ( $\Delta d/d = 0,2$ ). Водночас із збільшенням концентрації  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  полідисперсність частинок зростає (рис. 3.44), що може вказувати на коагуляцію частинок під час їх росту. Таким чином, зважаючи на невисоку полідисперсність NiNPs, отриманих за низьких вихідних концентрацій  $\text{Ni}^{2+}$ , можна припустити, що за таких умов коагуляція частинок не відбувається.

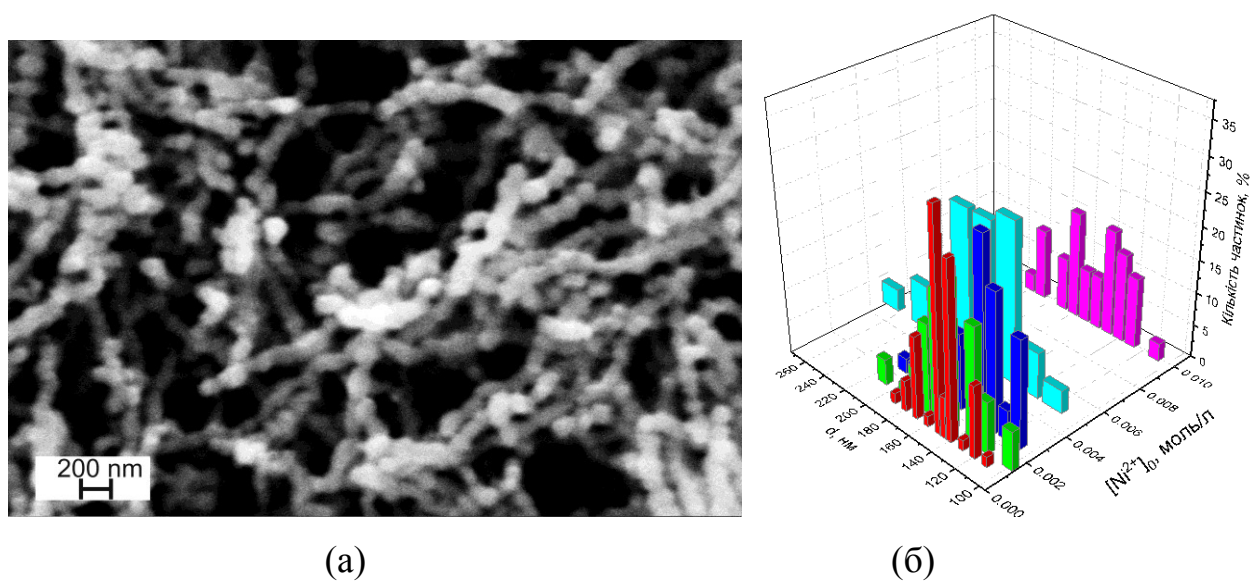


Рис. 3.43. SEM-зображення (а) NiNPs, отриманих за початкової концентрації  $\text{Ni}^{2+}$  0,001 моль/л та гістограми розподілу за розмірами NiNPs, отриманих за різних вихідних концентрацій нікель ацетату (б)

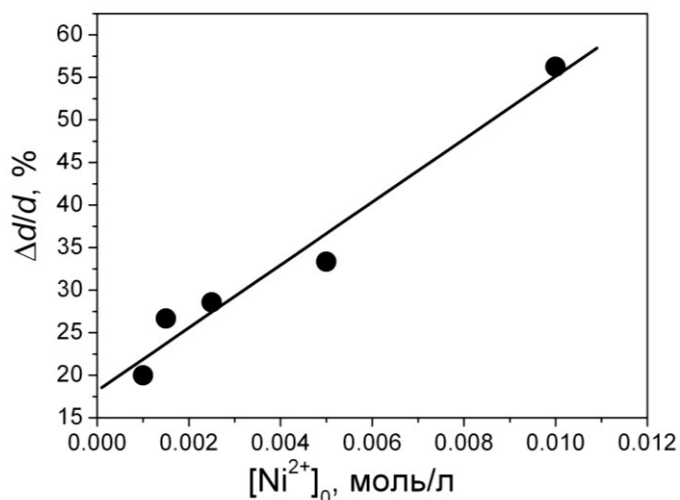
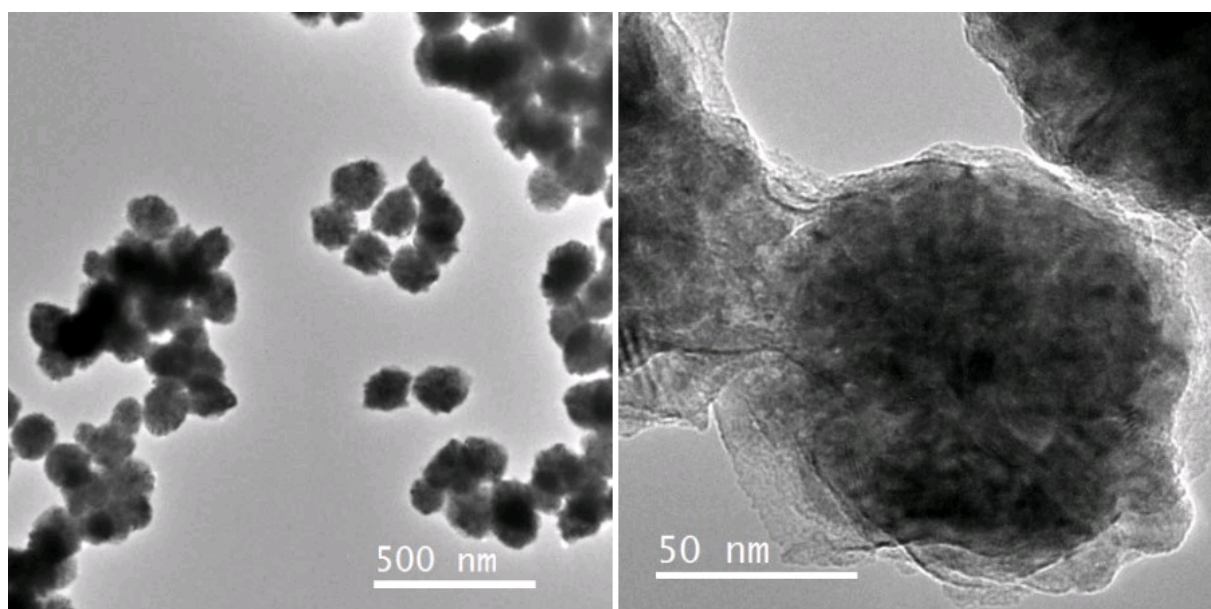


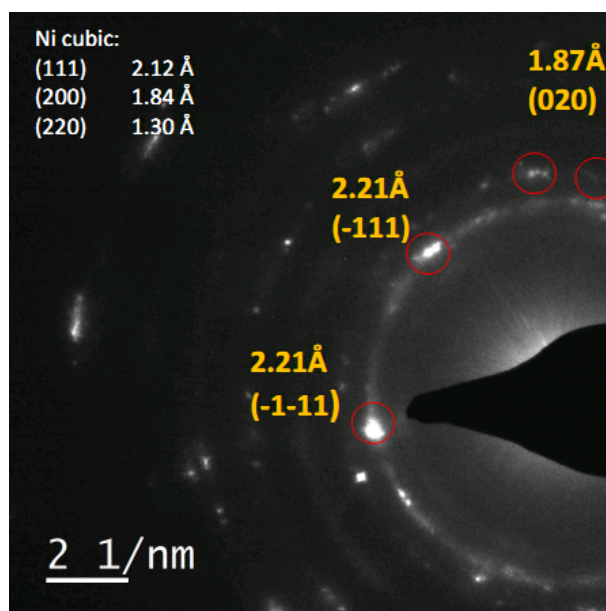
Рис. 3.44. Залежність полідисперсності ( $\Delta d/d$ ) отриманих NiNPs від початкової концентрації нікель ацетату

Окремі зразки NiNPs досліджені з використанням TEM і HRTEM (рис. 3.45, 3.46) і виявлено, що за низької (0,001 моль/л) вихідної концентрації іонів нікелю отримані частинки є монокристаллами, на що вказує картина мікродифракції електронів окремої наночастинки нікелю (рис. 3.45, в).



(a)

(б)



(в)

Рис. 3.45. TEM-зображення NiNPs (а, б) і картина мікродифракції електронів (в) окремої наночастинки нікелю, отриманої за вихідної концентрації  $\text{Ni}^{2+}$  0,001 моль/л



Водночас, як і припускалося вище, при зростанні вихідної концентрації  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  в реакційній суміші відбувається коагуляція частинок, про що свідчать TEM-зображення NiNPs (рис. 3.46, б), а також картини мікродифракції електронів окремих частинок (рис. 3.46, г).

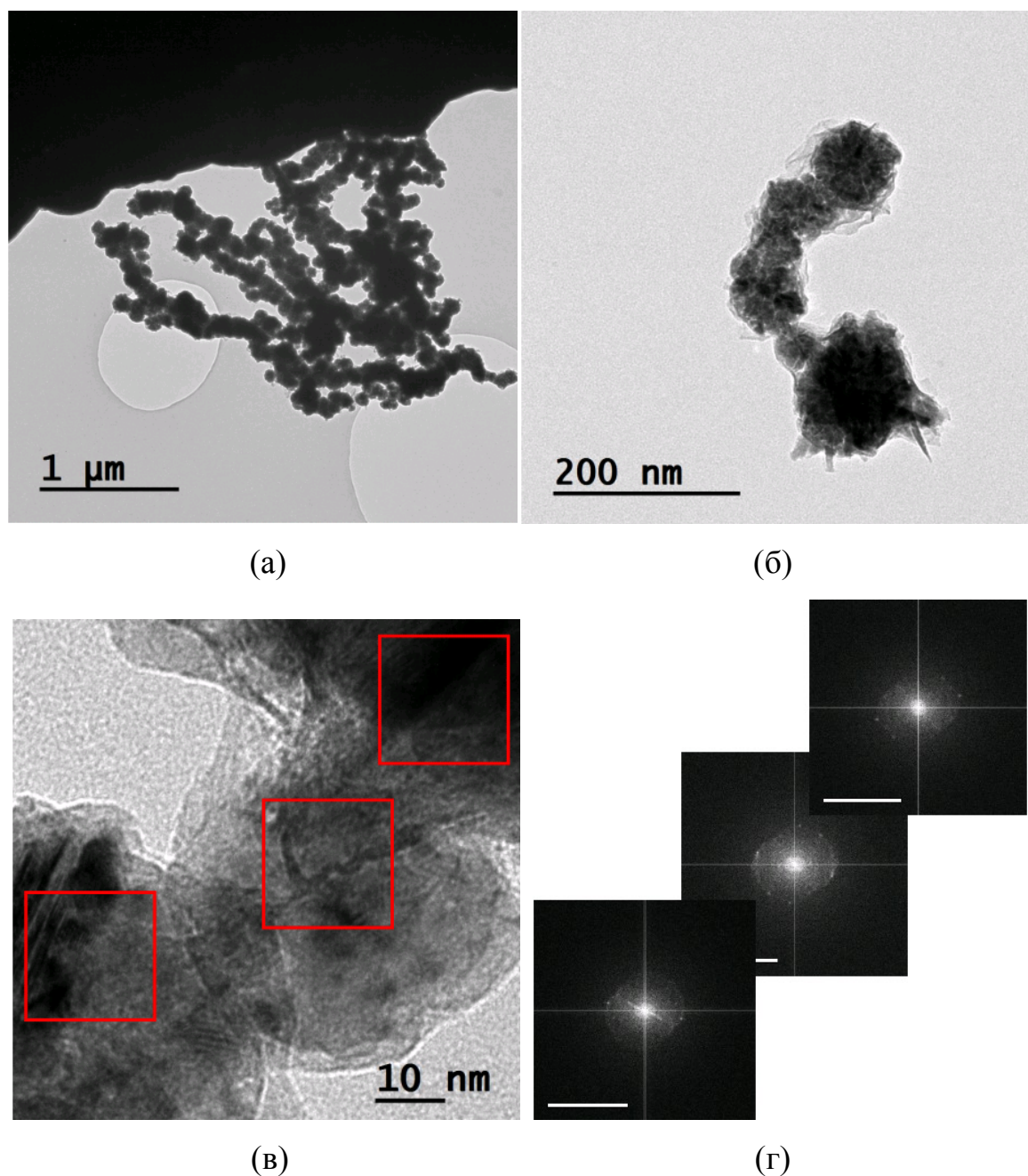


Рис. 3.46. TEM-зображення (а–в), картини мікродифракції електронів (г) NiNPs, отриманих за вихідної концентрації  $\text{Ni}^{2+}$  0,01 моль/л

Елементний склад отриманих NiNPs досліджено з використанням EDS (рис. В.6, Додаток В). Встановлено, що вміст нікелю в отриманих зразках не є нижчим від 96 % мас. (табл. 3.17) Також зразки містять в незначних кількостях

карбон і кисень, однак співвідношення між цими елементами є близьким до їх співвідношення в етиленгліколі, тобто наявні в зразках С і О можна вважати залишками розчинника, адсорбованого на поверхні NiNPs [429] а тому можна стверджувати про відсутність домішок оксиду і/або гідроксиду нікелю в отриманих зразках.

Таблиця 3.17

## Результати елементного аналізу NiNPs

[Ni <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> , моль/л	Елемент, % мас.		
	Ni	C	O
0,001	96,78	1,10	2,12
0,0015	98,63	0,62	0,75
0,0025	96,26	1,78	1,96
0,005	96,60	1,50	2,90
0,01	96,65	1,05	2,30

Про відсутність оксиду або гідроксиду нікелю в отриманих зразках свідчать також і X-променеві дифрактограми NiNPs (рис. 3.47). Водночас, як можна побачити на рис. 3.47, піки на дифрактограмах є досить широкими, що вказує на полікристалітну структуру отриманих NiNPs, а тому за значеннями ширини піку рефлексу 111 на половині його висоти розраховані розміри кристалітів в отриманих NiNPs (табл. 3.18).

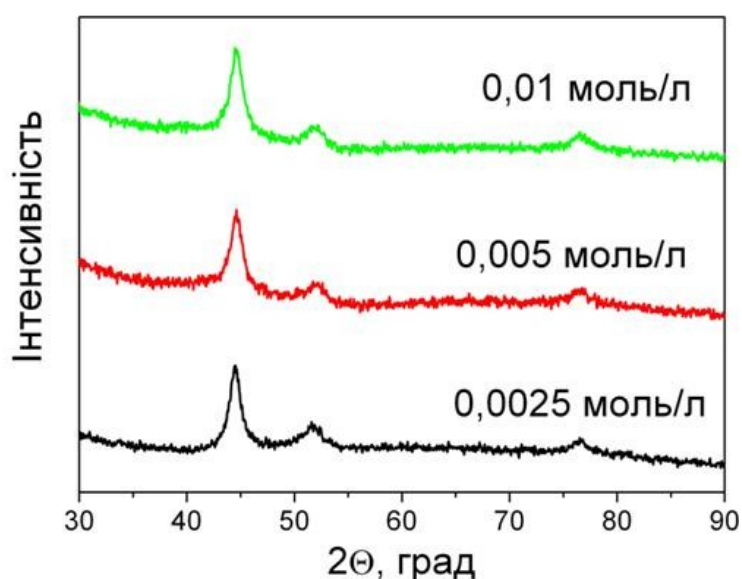


Рис. 3.47. X-променеві дифрактограми NiNPs, отриманих за різної вихідної концентрації Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>



Таблиця 3.8

Середній діаметр ( $d$ ), розмір кристалітів ( $L$ ) і розмір неоднорідностей ( $d(\text{SAXS})$ ) отриманих NiNPs

$[\text{Ni}^{2+}]_0$ , моль/л	$d \pm \Delta d$ , нм	$L$ , нм	$d(\text{SAXS})$ , нм
0,001	$150 \pm 30$	—	
0,0015	$150 \pm 40$	—	
0,0025	$140 \pm 40$	8,5	7,5
0,005	$180 \pm 60$	5,9	6,9
0,01	$160 \pm 90$	6,8	7,3

З метою отримання додаткової інформації про синтезовані NiNPs, зразки досліджені з використанням SAXS і на основі отриманих даних розраховано об'ємні функції  $F(d)$  розподілу частинок (рис. 3.48).

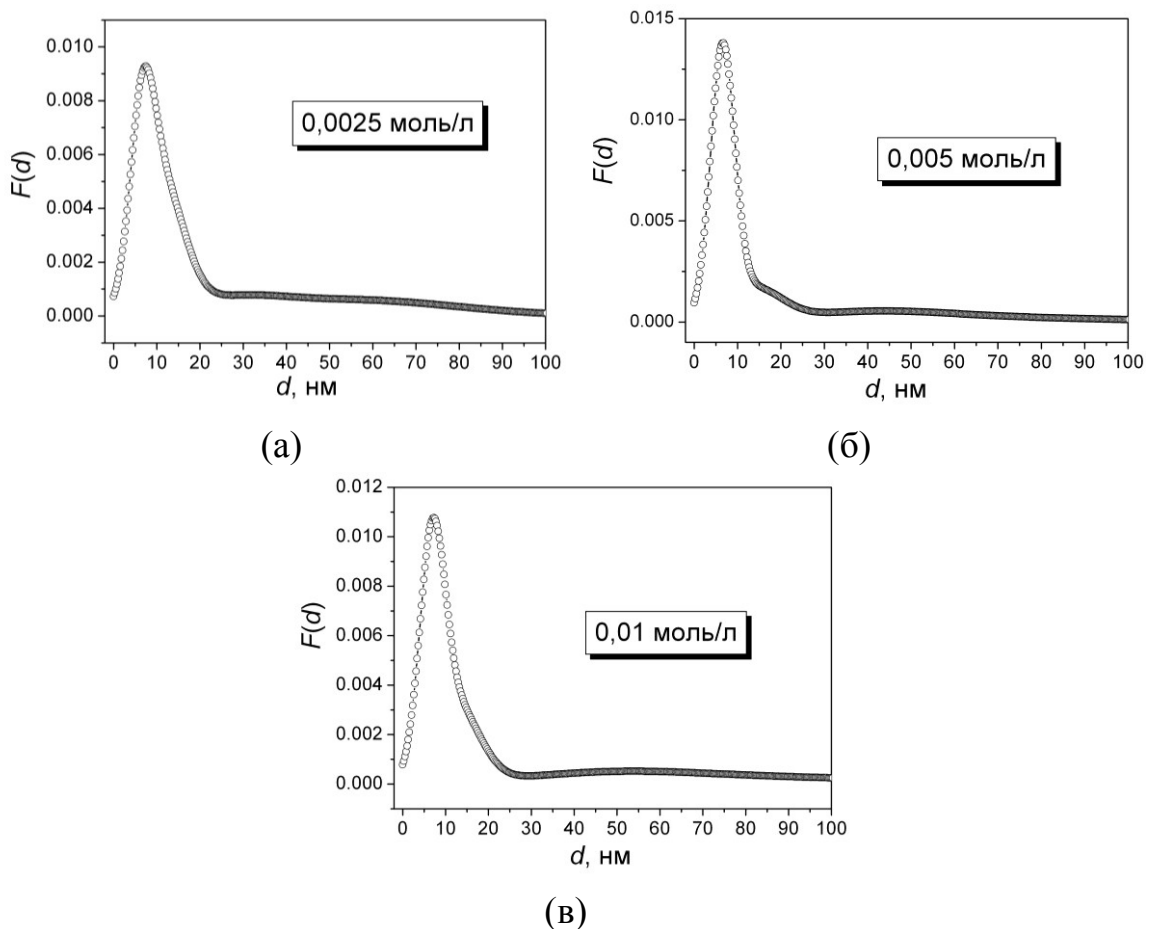


Рис. 3.48. Функція розподілу частинок в зразках NiNPs, отриманих за різної вихідної концентрації  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

Як видно з наведених кривих, для всіх досліджених зразків розподіл частинок має однотипний характер. На кривих  $F(d)$  спостерігаються високі вузькі максимуми в інтервалі 5 – 8 нм, які відповідають розподілу первинних наночастинок нікелю та невисокі розмиті максимуми в інтервалі від 40 до 60,0 нм, які, ймовірно, вказують на формування їх агрегатів. Додатково слід відзначити задовільну узгоджуваність між значеннями  $L$  та  $d(\text{SAXS})$ , що свідчить про достовірність отриманих результатів.

3.5.3 Вплив температури на швидкість відновлення  $\text{Ni}^{2+}$  гідрaziном та характеристики отримуваних NiNPs

З метою встановлення активаційних параметрів формування NiNPs досліджений вплив температури на швидкість відновлення нікель ацетату гідрaziном (рис. 3.49). Початкова концентрація  $\text{Ni}^{2+}$  у всіх випадках становила 0,001 моль/л.

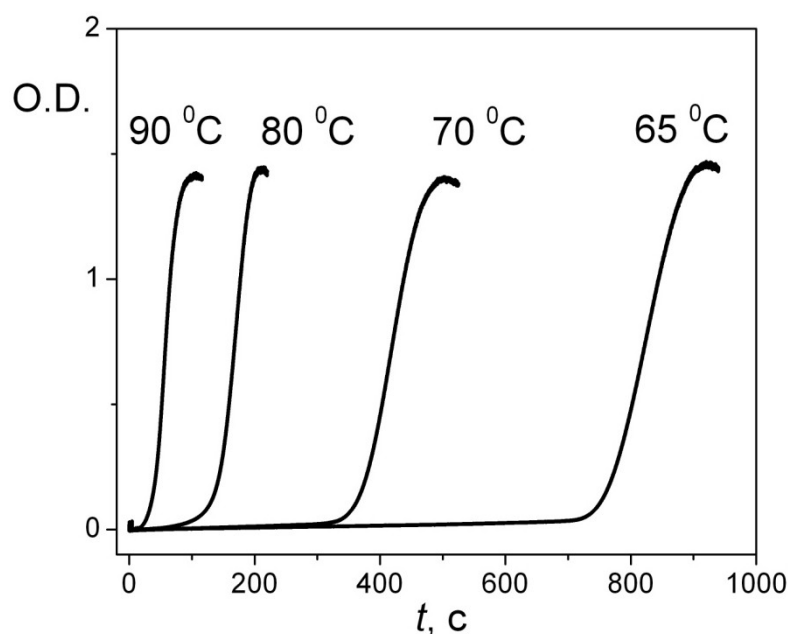


Рис. 3.49. Кінетичні криві формування NiNPs при різних температурах

За значеннями  $1/t_{\text{ind}}$ , і  $(d(\text{O.D.})/dt)_{\text{max}}$  (табл. 3.19) за рівнянням Арреніуса розраховані енергії активації  $E_A$  зародження і росту NiNPs (рис. 3.50).

Кінетичні параметри реакції, діаметр частинок та вміст ( $\omega$ ) нікелю в NiNPs, отриманих при різних температурах

t, °C	$t_{\text{ind}}$ , c	$(d(\text{O.D.})/dt)_{\text{max}}$ , c <sup>-1</sup>	$d \pm \Delta d$ , нм	$\omega(\text{Ni})$ , % мас.
65	730 $\pm$ 70	0,009 $\pm$ 0,001	130 $\pm$ 50	94,41
70	430 $\pm$ 70	0,011 $\pm$ 0,002	150 $\pm$ 30	96,78
80	150 $\pm$ 30	0,027 $\pm$ 0,006	140 $\pm$ 70	93,14
90	36 $\pm$ 7	0,043 $\pm$ 0,007	120 $\pm$ 70	96,03

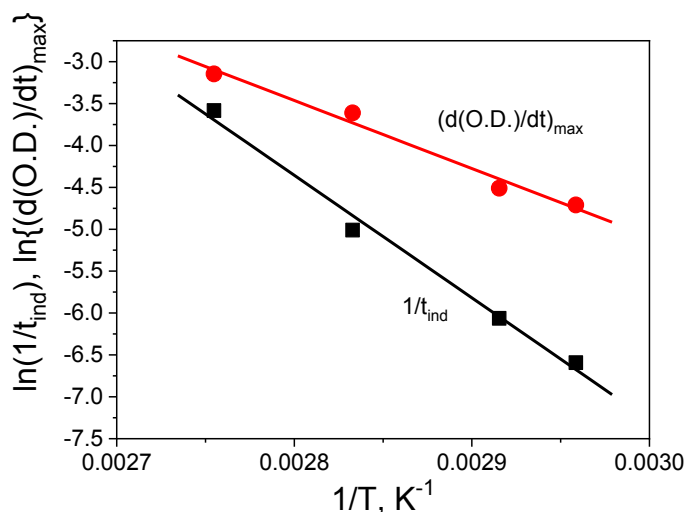


Рис. 3.50. Температурні залежності  $1/t_{\text{ind}}$  і  $(d(\text{O.D.})/dt)_{\text{max}}$  формування NiNPs в координатах рівняння Арреніуса

Встановлено, що енергія активації росту NiNPs рівна  $67 \pm 6$  кДж/моль, що задовільно узгоджується з наведеним в [208] значенням 85 кДж/моль для автокаталітичної реакції відновлення іонів нікелю гідрaziном в етанолі. Водночас,  $E_A$  зародження NiNPs становить  $122 \pm 8$  кДж/моль, що виключає дифузійний механізм зародження наночастинок, тобто лімітуючою стадією нуклеації в даному випадку є хімічний процес – відновлення  $\text{Ni}^{2+}$  гідрaziном.

Отримані NiNPs досліджені з використанням SEM (рис. 3.51, рис. В7 – В.9, Додаток В) і EDS (Рис. В.10, Додаток В).

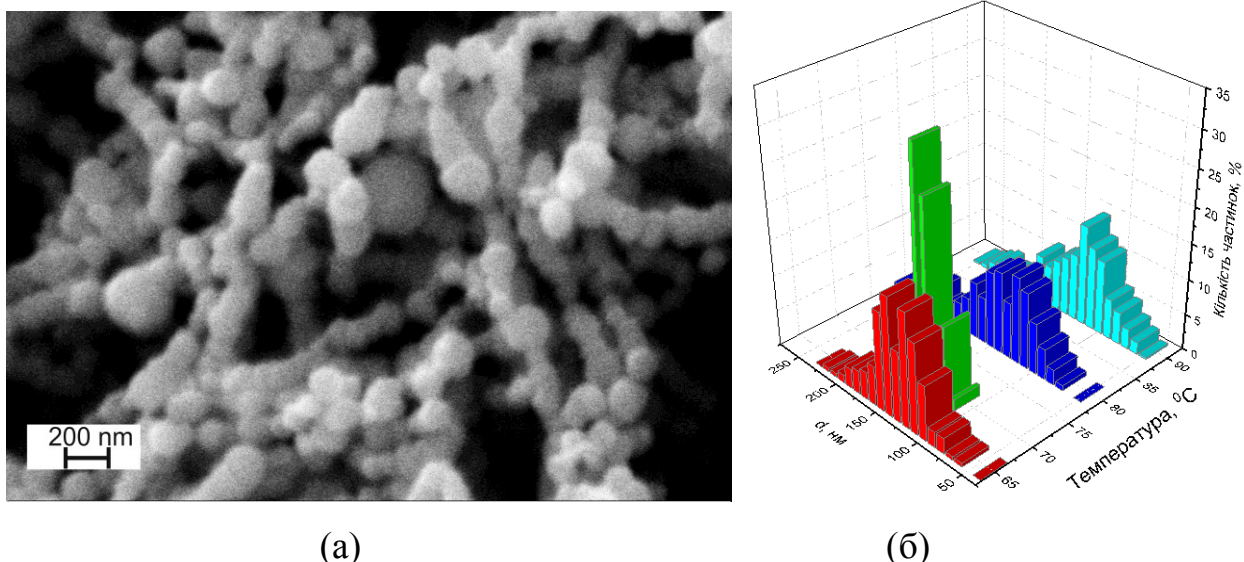


Рис. 3.51. SEM-зображення (а) NiNPs, отриманих при 80 °С та гістограми розподілу за розмірами NiNPs, отриманих за температур (б)

Встановлено (табл. 3.19), що з ростом температури середній діаметр отримуваних NiNPs дещо зменшується, а полідисперсність частинок різко зростає. Імовірно, даний факт спричинений великою різницею між енергіями активації зародження та росту наночастинок нікелю – з ростом температури швидкість зародження NiNPs зростає значно стрімкіше порівняно з швидкістю їх росту, тобто в реакційній системі формується велика кількість зародків, які неоднорідно зростають і/або коагулюють. Водночас, вміст нікелю в отриманих продуктах є не нижчим ніж 93 % мас., тобто можливий вміст оксидів чи гідроксидів нікелю в NiNPs є незначним.

#### 3.5.4 Реакції комплексоутворення в розчинах етиленгліколю

Висока енергія активації зародження NiNPs вказує на те, що лімітуючою стадією процесу є хімічна реакція відновлення нікелю гідразином. Водночас, оскільки нікель є d-елементом і добрим комплексоутворювачем, то необхідним є встановлення схем перетворень, які відбуваються в реакційному середовищі за участі іонів нікелю при змішуванні реагентів. Тому з використанням спектроскопії в УФ-видимому діапазоні досліджені розчини нікель ацетату в ЕГ за присутності гідразину і NaOH. Виявлено (рис. 3.52), що при зростанні

концентрації гідразину, максимум поглинання зміщується в короткохвильову область – від 670 нм для розчину нікель ацетату до 570 нм для концентрації  $N_2H_4$  0,2 моль/л. Це вказує на формування комплексу нікелю з гідрaziном, а тому стехіометрію такого комплексу досліджено з використанням за методом ізомолярних серій (рис. 3.53, а) та за значенням оптичної густини при 570 нм побудована крива насичення (рис. 3.53, б).

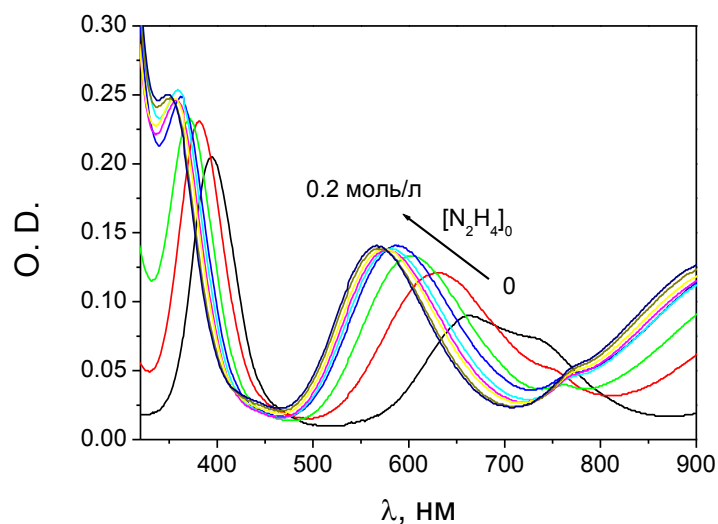


Рис. 3.52. Спектри поглинання розчинів  $Ni(CH_3COO)_2$  (0,02 моль/л) за різної концентрації  $N_2H_4$

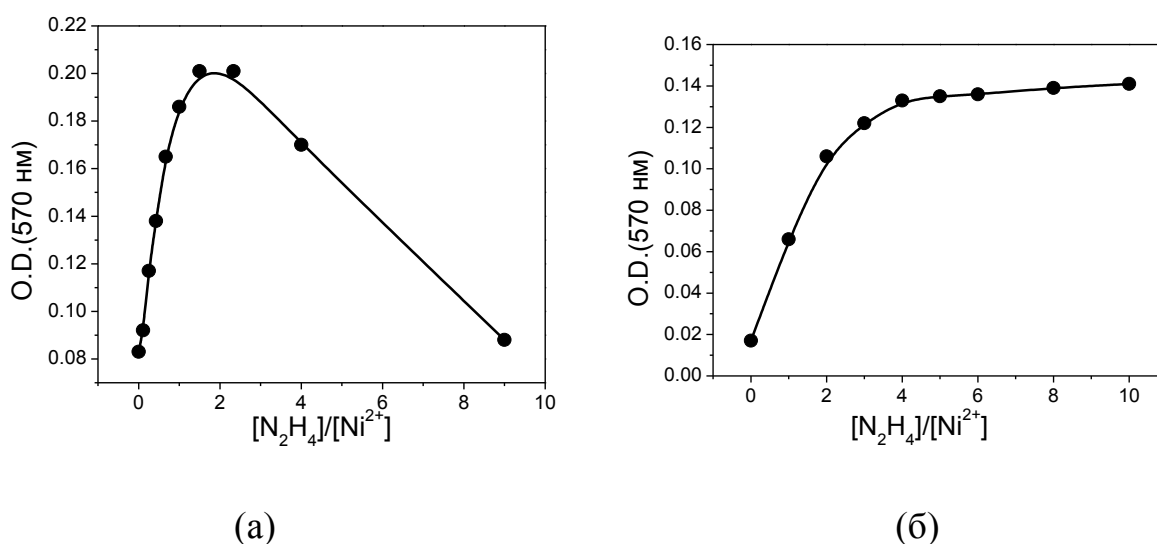


Рис. 3.53. Залежності оптичної густини розчинів при 570 нм від співвідношення концентрацій  $Ni^{2+} / N_2H_4$  (а) та крива насичення комплексу «нікель – гідразин» (б)

Як видно з рис. 3.53, в досліджуваній системі найбільш імовірним є формування комплексу  $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]^{2+}$ , водночас, нерізкий перегин кривої насичення може вказувати на те, що в реакційному середовищі існує рівновага між комплексами складу  $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]^{2+} \Leftrightarrow [\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]^{2+} \Leftrightarrow [\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_4]^{2+}$ .

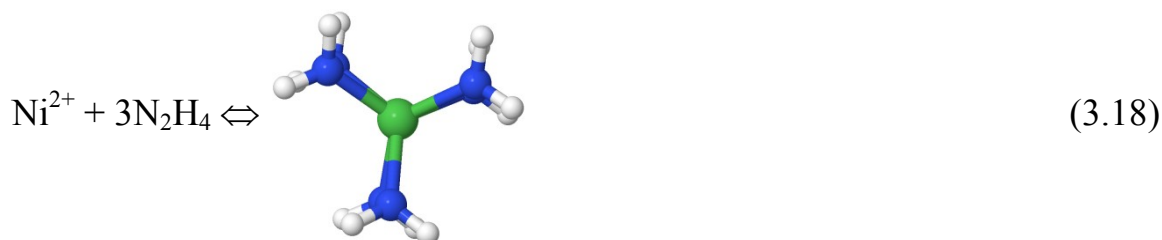
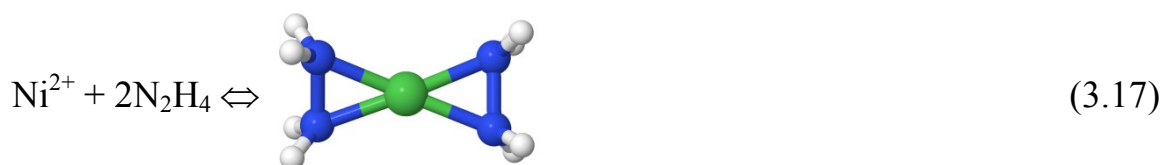
За кривою насичення (рис. 3.53, б) розраховані значення констант  $K$  стійкості таких комплексів. Як видно з табл. 3.20, розрахункові значення  $\lg(K)$  задовільно узгоджуються з літературними даними.

Таблиця. 3.20

Константи стійкості комплексів  $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_x]^{2+}$  в етиленгліколі та розраховані термодинамічні параметри реакцій їх утворення (3.17) – (3.19)

Комплекс	$\lg(K)$		$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta G$ , ккал/моль
	Розраховано	[430]		
$[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]^{2+}$	$4,4 \pm 0,6$	5,20	-56,1	-36,6
$[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]^{2+}$	$6,1 \pm 0,9$	7,35	-51,4	-20,3
$[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_4]^{2+}$	$8,7 \pm 1,9$	9,20	-56,6	-15,4

З метою уточнення можливої стехіометрії утворюваної комплексної сполуки, з використанням напівемпіричного методу PM7 розраховані термодинамічні параметри ( $\Delta H$  і  $\Delta G$ ) наступних перетворень:



Як видно з даних табл. 3.20, значення  $\Delta H$  утворення двох-, три- та чотирьохлігандних комплексів нікелю та гідразину є досить близькими, однак значення  $\Delta G$  процесів (3.17) – (3.19) знижується з ростом кількості лігандів. Такі розрахунки добре узгоджуються з залежністю, наведеною на рис. 3.53(а), а тому можна припустити, що в досліджуваному випадку найбільш ймовірним є формування комплексу складу  $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]^{2+}$ .

При додаванні  $\text{NaOH}$  до розчину  $\text{Ni}^{2+} + \text{N}_2\text{H}_4$  відмічений незначний зсув максимумів поглинання при 360 і 570 нм в довгохвильову область (рис. 3.54).

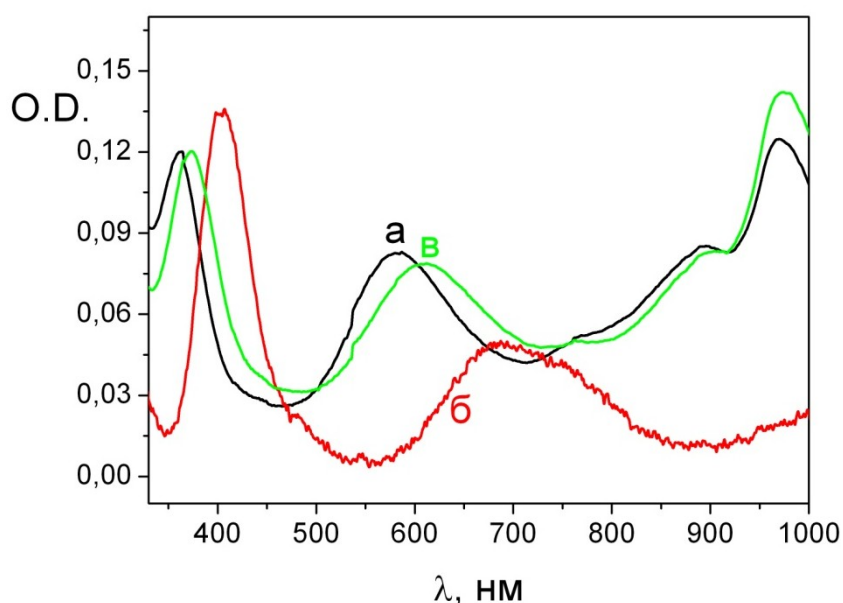
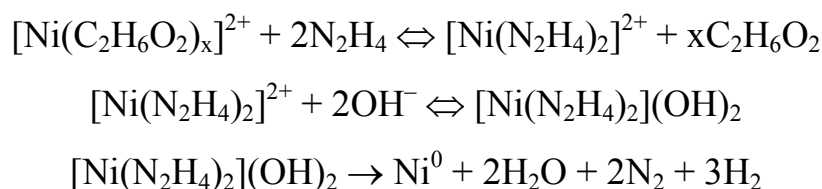


Рис. 3.54. Спектри поглинання розчину  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (0,01 моль/л) в присутності: 0,15 моль/л  $\text{N}_2\text{H}_4$  (а); 0,06 моль/л  $\text{NaOH}$  (б); 0,15 моль/л  $\text{N}_2\text{H}_4$  + 0,06 моль/л  $\text{NaOH}$  (в)

Таке зміщення максимуму поглинання може бути викликане встановленням рівноваги  $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Ni}(\text{OH})_4]^{2-} + 2 \text{N}_2\text{H}_4$ . Однак, на нашу думку, зважаючи на значну різницю спектральними характеристиками таких комплексів, більш імовірним є припущення про заміну ацетат-аніона на гідроксид-аніон в зовнішній координаційній сфері комплексу і утворення  $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2](\text{OH})_2$ .

Таким чином, можна вважати, що в реакційній суміші відбуваються наступні хімічні перетворення [431]:



Відповідно, прекурсором формування NiNPs можна вважати комплексну сполуку  $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2](\text{OH})_2$ , концентрація якої в розчині буде пропорційною до концентрації  $\text{Ni}^{2+}$ . Відповідно, для опису кінетики формування NiNPs можна використати схему **FW-2**. Розраховані за лінійними анаморфозами (рівн. 3.6) кінетичних кривих (рис. 3.55) значення констант швидкості зародження та росту нової фази наведені в табл. 3.21.

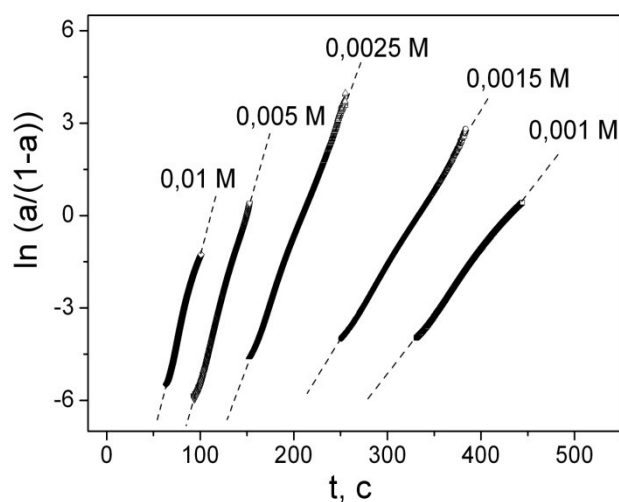


Рис. 3.55. Анаморфози кінетичних кривих формування NiNPs в координатах рівняння (3.6)

Таблиця 3.21

Константи швидкостей зародження і росту нової фази залежно від початкової концентрації  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ .

$[\text{Ni}^{2+}]_0$ , моль/л	$(k_{1,\text{obs}} \pm \Delta k_{1,\text{obs}}) \cdot 10^{10}$ , $\text{с}^{-1}$	$k_g \pm \Delta k_g$ , $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
0,001	$1,7 \pm 1,2$	$41 \pm 5$
0,0015	$25 \pm 15$	$34 \pm 4$
0,0025	$47 \pm 39$	$30 \pm 3$
0,005	$120 \pm 90$	$18 \pm 4$
0,01	$190 \pm 70$	$12 \pm 5$



Для кожної з умов проведення експерименту отримували набір кінетичних кривих, а результати розрахунків усереднювали. Відповідні експериментальні похибки також наведені в табл. 3.21. Як видно з наведених даних, похибка для  $k_{1,obs}$  є досить значною і досягає майже 100 %. Даний факт спричинений тим, що, як видно з рівн. (3.6),  $k_{1,obs}$  знаходиться під знаком логарифма, відповідно відхилення випадкової експериментальної кінетичної кривої від середньої навіть на 10 % спричиняє велике відхилення при розрахунку  $k_{1,obs}$ .

Водночас, слід зазначити стрімке зростання  $k_{1,obs}$  та зниження  $k_g$  з ростом вихідної концентрації іонів нікелю. Даний факт в поєднанні з результатами SEM і TEM досліджень вказує на коагуляцію NiNPs під час їх росту за високих вихідних концентрацій  $Ni^{2+}$ .

### 3.6 Висновки до Розділу 3

На основі проведених систематичних досліджень кінетики відновлення іонів металів гідрaziном у водних та неводних розчинах, а також порівняння кінетичних параметрів процесу з характеристиками отримуваних за умов гомогенної нуклеації MNPs можна зробити наступні узагальнення.

I. Всі кінетичні криві формування MNPs за умов їх гомогенної нуклеації є S-подібними, що вказує на автокаталітичний характер процесу. Відповідно, оптимізацію таких кривих цілком доцільно проводити з використанням різних схем Фінке-Ватзкі, які, незважаючи на всі згадані вище недоліки (основним з яких є невизначеність спостережуваних констант швидкостей реакцій, що унеможливорює вирішення прямої задачі хімічної кінетики, тобто розрахунок концентрацій утвореного продукту – в даному випадку MNPs – за значеннями констант швидкостей елементарних реакцій), дозволяють якісно оцінити процес. Зокрема, як показано в Розділах 3.1 – 3.3, відповідність кінетичної кривої схемі **FW-2** з високою імовірністю вказує на відсутність агломерації наночастинок під час синтезу і, відповідно на формування колоїдних розчинів з вузьким PSD. І навпаки, у випадку відповідності кінетичної кривої

багатостадійним схемам (FW-3, FW-4 або FW-4a, Розділи 3.3 і 3.4) вже на стадії моніторингу процесу можна зробити висновок про високу полідисперсність утворюваних MNPs. Додатково, аналіз кінетичних кривих за такими схемами, а також оцінка спостережуваних констант швидкостей реакцій дозволяє на якісному рівні передбачати механізм перебігу процесу. Зокрема, аналіз значень спостережуваних констант швидкостей процесів, які розраховані за схемою FW-4a, дозволив виявити наступні кореляції (рис. 3.56).

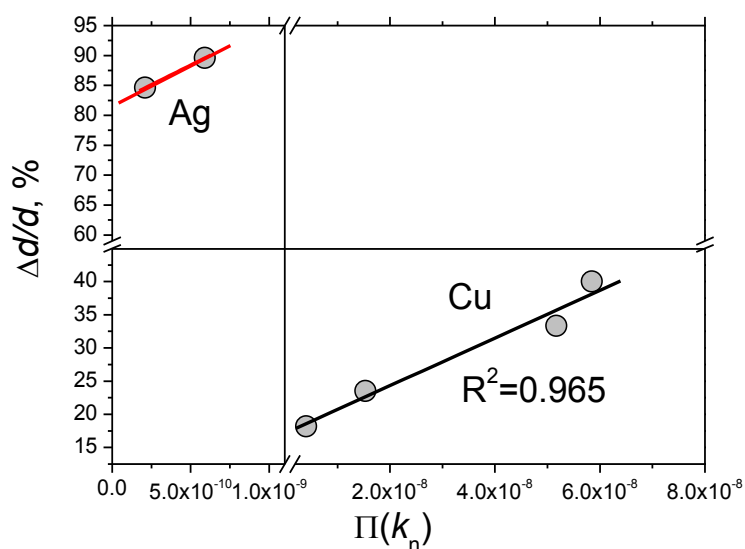


Рис. 3.56. Залежність полідисперсності AgNPs і CuNPs від співвідношення спостережуваних констант швидкостей зародження, росту та коагуляції частинок (табл. 3.11 і 3.13)

Так, полідисперсність отримуваних наночастинок буде прямо пропорційною до швидкості коагуляції частинок і їх концентрації та обернено пропорційною до швидкостей їх первинного і вторинного росту. Концентрація наночастинок визначається швидкістю їх нуклеації ( $k_{1,obs} \cdot [M^{n+}]$ ). Відповідно, можна припустити, що значення полідисперсності ( $\Delta d/d$ ) отримуваних наночастинок буде визначатися виразом:

$$\Delta d / d \propto \prod k_n ,$$

$$\text{де } \prod k_n = \frac{k_{1,\text{obs}}[M^{n+}] \cdot k_3}{k_2 \cdot k_4}.$$

I, як видно з рис. 3.56, наведене припущення добре корелює з отриманими експериментальними даними

Окремо слід відмітити випадок, описаний в Розділі 3.5. Кінетичні криві формування NiNPs надзвичайно добре описуються схемою **FW-2** у всьому діапазоні досліджуваних концентрацій реагентів, однак отримувані за високих вихідних концентрацій  $Ni^{2+}$  наночастинки є агломератами. На нашу думку, таке явище спричинене вибором методу дослідження, а саме турбідиметрії, який є

непрямим методом. Мутність описується рівнянням  $\lg\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \frac{KCbd^3}{d^4 + a\lambda^4}$ , а

зважаючи на те, що  $d^4 \ll a\lambda^4$ , можна записати:  $\lg\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = K^{\#}Cd^3$ , тобто мутність

пропорційна до концентрації та діаметру частинок і може прийматися пропорційною до конверсії реакції. Однак, в нашому випадку, значення мутності може збільшуватися не лише завдяки збільшенню концентрації частинок (нуклеація) або збільшенню їх діаметру завдяки росту частинок від поверхні, а й завдяки збільшенню діаметру NiNPs в результаті коагуляції частинок. Водночас, в даному випадку на процес коагуляції частинок непрямо вказує стрімка зміна спостережуваних констант швидкостей  $k_{1,\text{obs}}$  і  $k_g$  зі зростанням вихідної концентрації прекурсор (табл. 3.21), тобто навіть непрямі методи кінетичних досліджень в поєднанні з оптимізацією кінетичних кривих за схемами **FW** дозволяють на якісному рівні прогнозувати механізм перебігу процесу.

II. Аналіз активаційних параметрів нуклеації і росту MNPs (рис. 3.57) з високою імовірністю вказує на те, що в досліджуваних випадках процес зародження нової фази лімітується хімічним процесом – розкладом комплексу  $[M(N_2H_4)_x](OH)_y$ :

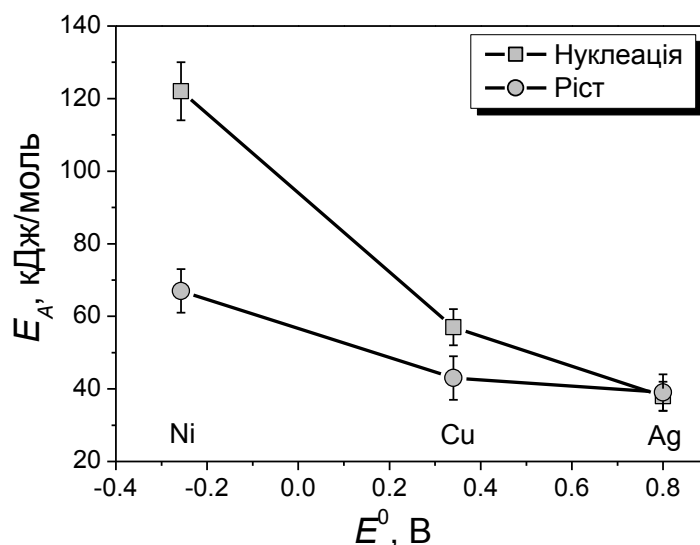
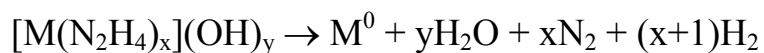


Рис. 3.57. Залежність значень енергій активації зародження і росту MNPs від редокс-потенціалу реакцій відновлення відповідних металів

Слід зазначити, що значення енергій активації зародження і росту MNPs задовільно корелюють із значеннями редокс-потенціалу реакцій відновлення відповідних металів, причому зміна  $E_A$  нуклеації зі зниженням  $E^0$  є значно суттєвіша, порівняно з  $E_A$  росту, що додатково, хоч і непрямо, підтверджує припущення про автокаталітичний характер формування наночастинок металів.

## РОЗДІЛ 4 ТЕРМОДИНАМІКА ТА КІНЕТИКА ЗАРОДЖЕННЯ І РОСТУ НАНОЧАСТИНОК МЕТАЛІВ В РОЗЧИНАХ ЗА УМОВ ЇХ ГОМОГЕННОЇ НУКЛЕАЦІЇ

Формування наночастинок металів за умов їх гомогенної нуклеації є надзвичайно складним і багатостадійним процесом, що супроводжується фазовими перетвореннями в системі. Основними стадіями такого процесу є: хімічне відновлення іонів металу до атомів, яке супроводжується формування нестабільних поліатомних кластерів та/або іонів; утворення зародків частинок; автокаталітичний ріст утворених зародків. Сукупність термодинамічних і кінетичних параметрів кожної з стадій визначає перебіг реакції загалом, і, відповідно, впливає на властивості отримуваних частинок. Таким чином, детальний аналіз кожної з стадій є важливим завданням як з фундаментальної, так і з прикладної точок зору. Тому в даному Розділі детально розглянуті термодинамічні та кінетичні закономірності процесів нуклеації та автокаталітичного росту MNPs. Як модельна система для розробки кінетичної моделі формування металевих наночастинок вибрано процес відновлення іонів срібла гідрaziном, оскільки елементарні стадії такої реакції є відомими і детально описаними в літературі. Водночас показано, що запропонована кінетична модель процесу добре узгоджується як з отриманими нами експериментальними даними, так і відомими з літератури.

### 4.1 Термодинаміка гомогенної нуклеації наночастинок металів

Оскільки на даний час для опису механізму формування критичного зародка металеві наночастинки в розчині існує кілька підходів, які є взаємно суперечливими (див. Розділ 3), а саме – формування зародка за класичним дифузійним механізмом (досягнення критичної концентрації речовини →

миттєва нуклеація) та ступеневе формування зародка нової фази шляхом поступового незворотного приєднання атомів або іонів металів до зростаючого кластера (безперервна або пролонгована нуклеація), то в цьому Розділі проаналізовані термодинамічні особливості зародження нової фази з точки зору класичної теорії нуклеації (КТН) та альтернативного підходу – ступеневого утворення зародка.

4.1.1 Формування критичного зародка з точки зору класичної теорії нуклеації [419]

З точки зору КТН імовірність  $p$  утворення зародків визначається виразом:

$$p = C \exp\left\{-\frac{\Delta G_{cr}}{RT}\right\} \quad (4.1)$$

Однак, в рівн. (4.1) стала  $C$  не визначена. В працях [419, 432] запропоновано вважати за константу  $C$  об'єм критичного зародка, тобто флуктуацію концентрації, в якому одночасно можуть опинитися складові для формування критичного зародка. Відповідно, зважаючи, що  $\Delta G_{cr} = \frac{4}{3}\pi r_{cr}^2 \sigma$ ,

концентрацію зародків  $N$  та їх радіус ( $r_{cr}$ ) можна пов'язати наступним чином:

$$N = \frac{1}{\frac{4}{3}\pi r_{cr}^3} \exp\left\{-\frac{4\pi r_{cr}^2 \sigma}{3RT}\right\} \quad (4.2)$$

Додатково слід зазначити, що поверхневий натяг є функцією радіуса частинки і його значення описується рівнянням ГТКБ (1.4), відповідно пряме визначення концентрації критичних зародків (або розміру критичного зародка) за рівн. 4.2 є неможливим. Тому в [419, 432] запропоновано оригінальний підхід для розрахунку таких параметрів, який базується на наступних припущеннях:

*i)* відсутність агломерації частинок під час їх росту;

ii) після формування зародків наночастинок нуклеація припиняється, тобто кількість частинок в системі залишається постійною, відповідно концентрація зародків приймається рівною до концентрації отриманих частинок.

Таким чином, прирівнявши  $N$  до концентрації отриманих наночастинок, спільно вирішено рівняння (4.2) та повний розв'язок рівняння ГТКБ (1.6):

$$\sigma(r) = \frac{\sigma_{\infty}}{\delta} \exp \left( - \sum_{k=1}^3 \frac{z_k^2 \ln \left( \frac{r}{\delta} - z_k \right)}{13z_k^2 + 4z_k + 2} \right). \quad (1.6)$$

Значення  $\delta$  для срібла і міді були прийняті 0,29 і 0,26 нм відповідно [189, 433, 434]. За залежностями  $N - r$  (рис. 4.1) визначені значення  $r_{cr}$  та  $\sigma_{rcr}$  для срібла та міді, які знаходяться в межах:  $r_{cr}(\text{Ag}) = 0,297-0,311$  нм,  $\sigma_{cr}(\text{Ag}) = 0,28-0,29$  Дж/м<sup>2</sup>;  $r_{cr}(\text{Cu}) = 0,26-0,27$  нм,  $\sigma_{cr}(\text{Cu}) = 0,41-0,42$  Дж/м<sup>2</sup> залежно від температури. Причому, значення  $r_{cr}$  дещо збільшується з ростом температури.

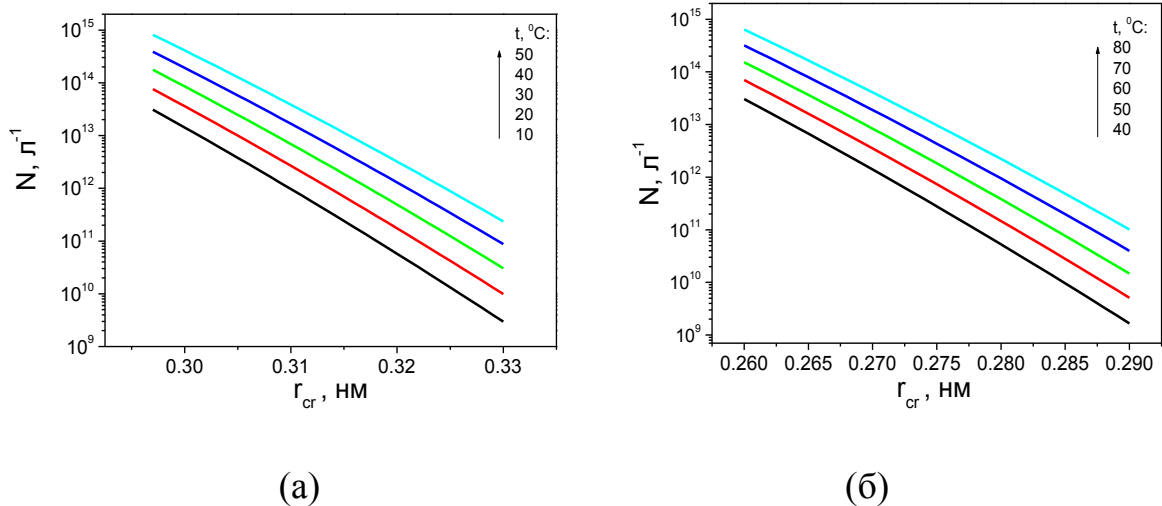


Рис. 4.1. Залежність концентрації критичних зародків AgNPs (а) і CuNPs (б) від їхнього критичного радіусу

За цим же методом визначені значення  $r_{cr}(\text{Ag})$  і  $\sigma_{cr}(\text{Ag})$  для AgNPs, синтезованих в етиленгліколі (Розділ 3.1). Результати розрахунків наведені в табл. 4.1.

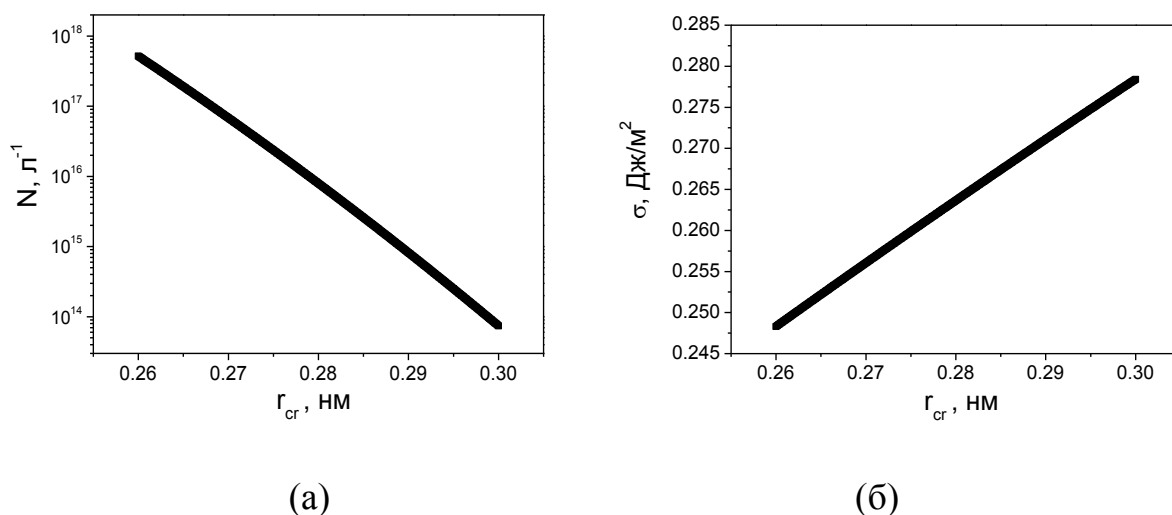


Рис. 4.2. Залежність концентрації зародків AgNPs (а) і їх поверхневого натягу (б) від радіусу

Таблиця 4.1

Розраховані значення концентрації утворених AgNPs, критичного радіусу зародка та його поверхневого натягу

$[\text{AgNO}_3]_0$ , моль/л	$N$ , л <sup>-1</sup>	$r_{cr}$ , нм	$\sigma_{rcr}$ , Дж/м <sup>2</sup>
$1 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{17}$	0,27	0,25
$2 \times 10^{-3}$	$3,4 \times 10^{17}$	0,26	0,25

На основі проведеного аналізу термодинаміки формування MNPs, слід відмітити, що:

- 1) розраховані значення  $r_{cr}$  є близьким до радіусів першого «магічного кластеру» для срібла і міді [435], тобто з високою імовірністю можна припустити, що критичним зародком при формуванні наночастинок срібла і міді є кластер, який складається з 13 атомів;
- 2) розраховані значення  $\sigma_{rcr}$  задовільно корелюють з відомими з літератури величинами [436].

Водночас, значення поверхневого натягу критичного зародка можна вважати деякою формальною величиною, оскільки за таких незначних розмірів частинок поняття поверхневого натягу втрачає фізичний зміст [190]. Додатково також слід відмітити деяке зниження значення  $r_{cr}$  із збільшенням вихідної



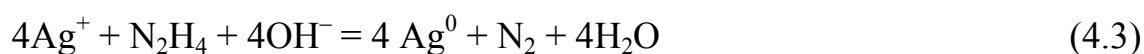
концентрації  $\text{AgNO}_3$ , яке спричинене зростанням кількості утворених частинок (табл. 4.1). Схожа ситуація прослідковується і для випадків формування  $\text{AgNPs}$  і  $\text{CuNPs}$  у воді (див. значення  $N$  в табл. 3.5 і 3.9 та рис. 4.1). Однак такі коливання значень  $r_{cr}$  є досить незначними і викликані, ймовірно, зростанням значення перенасичення розчину (яке в рівнянні 4.2 не враховується) через зростання швидкості нуклеації при зростанні концентрації прекурсорів, а тому такий узагальнений підхід до опису термодинаміки зародження нової фази при синтезі  $\text{MNPs}$  в розчинах можна вважати цілком коректним.

4.1.2 Молекулярне моделювання утворення кластеру  $\text{Ag}_4$  як прототип нуклеації наночастинок срібла [437]

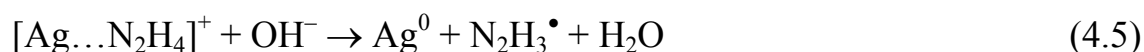
З метою встановлення природи деяких неточностей при використанні класичного підходу до опису термодинаміки нуклеації (Розділ 4.1.1), проведено квантово-хімічне моделювання термодинаміки формування кластеру  $\text{Ag}_4$  (методика проведення квантово-хімічних розрахунків описана в Розділі 2.2.6).

4.1.2.1 Вихідні припущення для проведення квантово-хімічного моделювання процесу нуклеації

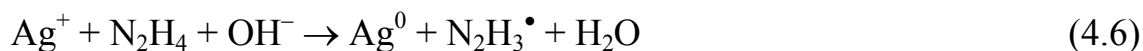
Згідно з [201-203] відновлення  $\text{Ag}^+$  гідрозином в лужному середовищі можна описати реакцією



Водночас, така реакція (4.3) є багатостадійною, в системі відбуваються паралельні процеси перетворення проміжних речовин, зокрема рекомбінація гідрозил-радикалів, розклад тетразану, тощо. Однак ми розглядаємо стадію нуклеації, тобто початковий етап процесу, а тому основними хімічними перетвореннями є наступні:



Такі елементарні реакції детально нами розглянуті (*vide infra*), однак для спрощення візуалізації результатів розрахунків їх зручніше представити як брутто-реакцію:



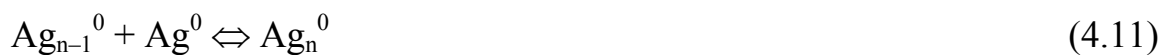
Згідно з класичною теорією нуклеації, формування критичного зародка відбувається миттєво після досягнення деякого значення перенасичення розчину атомами срібла:



Водночас, оскільки накопичення критичної концентрації  $\text{Ag}^0$  лімітується хімічними перетвореннями (4.4) – (4.5), то формування критичного зародка можна представити як послідовність реакцій:



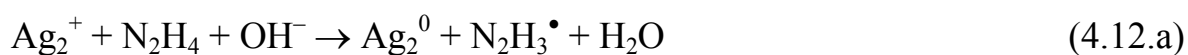
... ..

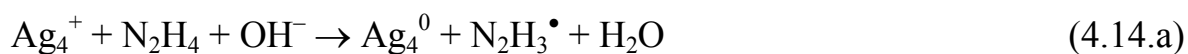
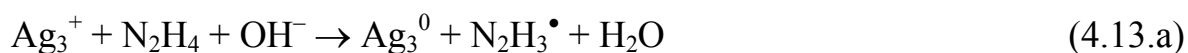


Тут  $\text{Ag}_n^0$  – критичний зародок срібла.

Однак, згідно з [438-440], в реальних системах під час формування наночастинок срібла, в розчинах зафіксовані короткоживучі інтермедіати, а саме поліатомні заряджені кластери  $\text{Ag}_2^+$ ,  $\text{Ag}_3^{2+}$ ,  $\text{Ag}_4^{2+}$  та інші. Також в [59] запропонована схема ступеневого формування наночастинок срібла, яка включає приєднання катіона  $\text{Ag}^+$  до атома або незарядженого кластера срібла з подальшим відновленням утвореного поліатомного катіона.

Тому, як альтернативу до класичного підходу формування зародку (чи наночастинок), ми розглянули наступну послідовність елементарних перетворень:





В даних схемах (4.8) – (4.11) і (4.12) – (4.14) ми не розглядаємо асоціацію поліатомних кластерів, оскільки:

(1) коефіцієнт дифузії є обернено пропорційним до розміру частинки, відповідно асоціація двох- чи триатомних кластерів у випадку КТН є менш ймовірною, ніж приєднання окремого атома срібла;

(2) в [59, 439] вказується на можливість асоціації заряджених кластерів, однак в цих роботах досліджується формування AgNPs в розчинах поліелектроліту (натрій поліакрилат) [439] та полівінілпіролідону [59], які можуть компенсувати електростатичне відштовхування однойменно заряджених частинок.

#### 4.1.2.2 Формування $\text{Ag}_4$ шляхом асоціації атомів (КТН)

Утворення атома срібла в досліджуваній системі є основною хімічною реакцією, яка ініціює процес формування критичного зародка та AgNPs в цілому. Взаємодія  $\text{Ag}^+$  з гіdraзином та  $\text{OH}^-$  відбувається за реакціями (4.4) – (4.6). Встановлено, що реакції (4.4) і (4.5) є енергетично вигідними.

Таблиця 4.2

Термодинамічні параметри реакції утворення атома срібла

Реакція	$\Delta E$ , ккал/моль	$\Delta G^0$ , ккал/моль	$\Delta S^0$ , кал/(моль·К)
(4.4)	-41.2	-33.0	-24.4
(4.5)	-141.7	-151.9	29.9
(4.6)	-182.9	-184.9	5.5

Значення  $\Delta E$ ,  $\Delta G^0$  і  $\Delta S^0$  розраховувалися за різницею енергій продуктів і вихідних речовин і наведені в табл. 4.2 (структура і значення  $E$ ,  $G^0$  і  $S^0$  відповідних інтермедіатів наведені в Додатку Г, рис. Г.1 і табл. Г.1). Додатково в табл. 4.2 наведені енергетичні параметри бруutto-реакції (4.6), які є сумою параметрів (4.4) і (4.5).

Аналогічно розраховані термодинамічні параметри реакцій асоціації атомів срібла.

Таблиця 4.3

Термодинамічні параметри реакцій асоціації атома срібла

Реакція	$\Delta E$ , ккал/моль	$\Delta G^0$ , ккал/моль	$\Delta S^0$ , кал/(моль·К)
(4.8)	-31.3	-25.4	-20.5
(4.9)	-13.5	-8.7	-14.9
(4.10)	-33.4	-24.3	-30.4

Значення  $E$ ,  $G^0$  і  $S^0$  для  $\text{Ag}_2^0 - \text{Ag}_4^0$  наведені в Додатку Г, рис. Г.2 і табл. Г.2.

Окремо варто відмітити, що оптимізована в цій роботі структура кластеру  $\text{Ag}_3^0$  є лінійною, тобто більш енергетично вигідним є приєднання атома срібла до  $\text{Ag}_2^0$  вздовж осі Ag–Ag (рис. 4.3).

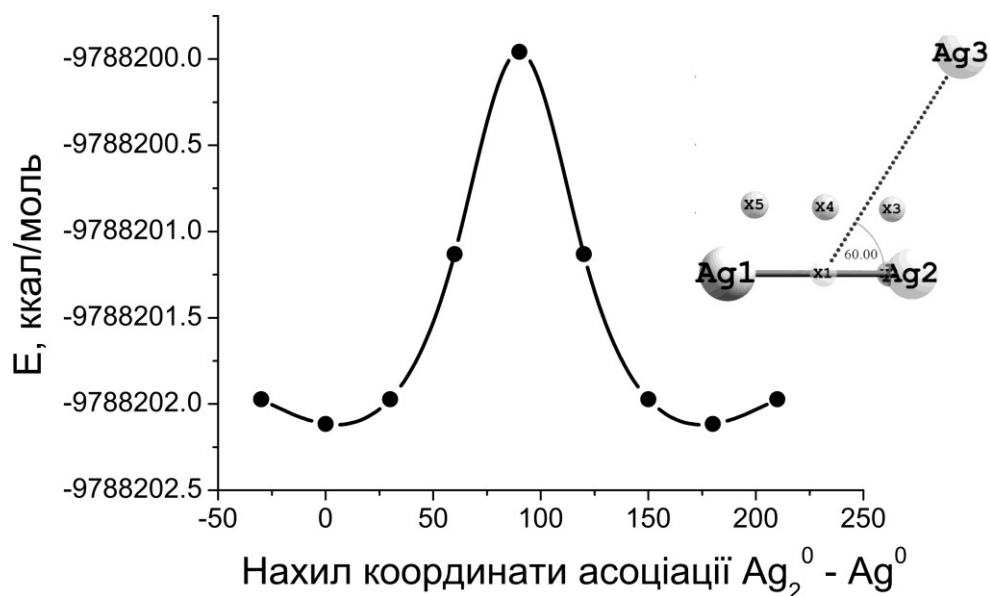


Рис. 4.3. Залежність загальної енергії триатомного асоціату  $\text{Ag}_3^0$  від напрямку приєднання атома срібла  $\text{Ag}^0$

Така лінійна структура  $\text{Ag}_3^0$  не узгоджується з наведеною в [441] трикутною планарною структурою. Однак відмінність в значеннях загальної енергії для лінійного та трикутного асоціатів  $\text{Ag}_3^0$  становить менше  $2 \times 10^{-5} \%$  (в [441] 2.8%), а тому таку неузгодженість можна пояснити різними методами розрахунків. Водночас, найбільш енергетично вигідною структурою кластера  $\text{Ag}_4^0$  є планарна ромбоподібна, яка може утворюватися в результаті атаки лінійного асоціату  $\text{Ag}_3^0$  по центральному атомові срібла (рис. 4.4)

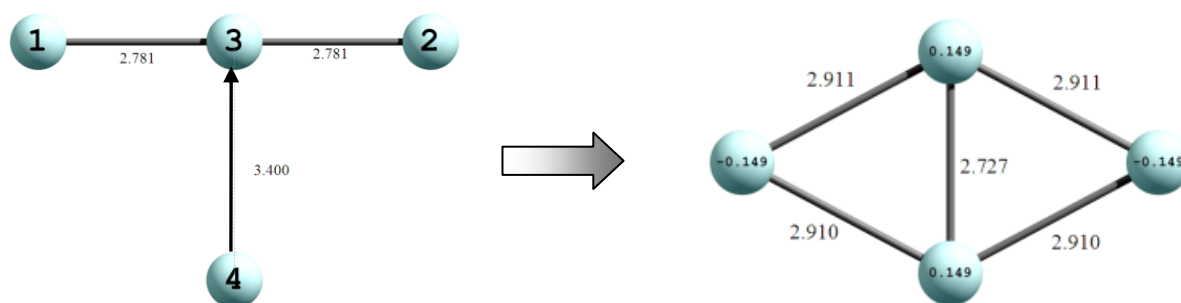


Рис. 4.4. Схема можливої трансформації лінійного асоціату  $\text{Ag}_3^0$  в ромбічний  $\text{Ag}_4^0$

Таким чином, утворення кластеру  $\text{Ag}_4^0$  шляхом асоціації незаряджених атомів є ймовірним з точки зору термодинамічних параметрів реакцій (4.8) – (4.10). Водночас,  $\Delta G^0$  таких реакцій змінюється немонотонно, зокрема  $\Delta G^0$  (4.9) є нижчою порівняно з  $\Delta G^0$  (4.8) і  $\Delta G^0$  (4.10). Така немонотонна зміна значень вільної енергії пояснюється тим, що  $\text{Ag}_n^0$  ( $n$  – непарне значення) володіють одним неспареним електроном і можуть розглядатися як нестабільні радикальні частинки. Отримані нами результати добре узгоджується з відомими даними, зокрема в [398] показано, що значення потенціалу іонізації незаряджених кластерів срібла, які складаються з парної кількості атомів, є вищим, порівняно з кластерами, які складаються з непарної кількості атомів; в [399, 441] показано, що енергія дисоціації кластерів з непарною кількістю атомів срібла є значно нижчою порівняно з  $\text{Ag}_n^0$ , в яких  $n$  є парним значенням.

#### 4.1.2.3 Формування $Ag_4$ шляхом ступеневого приєднання $Ag^+$ з подальшим відновленням кластерів $Ag_n^+$

З метою порівняння імовірності формування нанокластера срібла за ступеневим механізмом розраховані енергетичні параметри реакцій (4.12) – (4.14) (табл. 4.4). Значення  $E$ ,  $G^0$  і  $S^0$  для всіх можливих інтермедіатів наведені в Додатку Г, рис. Г.3 і табл. Г.3.

Встановлено, що структура проміжних кластерів  $Ag_3^+$  і  $Ag_3^0$ , утворених за ступеневим механізмом, відрізняються від структури кластеру, утвореного шляхом асоціації нейтральних атомів срібла. Це викликано тим, що більш енергетично вигідним є приєднання іона срібла до  $Ag_2^0$  перпендикулярно до осі Ag–Ag (рис. 4.5).

Таблиця 4.4

Термодинамічні параметри ступеневого приєднання  $Ag^+$  та подальшого відновлення позитивно заряджених кластерів срібла

Реакція	$\Delta E$ , ккал/моль	$\Delta G^0$ , ккал/моль	$\Delta S^0$ , кал/(моль·К)
(4.12)	-34.0	-29.4	-16.4
(4.12а)	-180.2	-180.9	1.4
(4.13)	-56.0	-50.1	-19.9
(4.13а)	-138.2	-139.8	2.2
(4.14)	-65.4	-59.3	-17.2
(4.14а)	-153.1	-153.5	0.6

Водночас, згідно з нашими розрахунками, а також з відомими літературними даними [399], найбільш енергетично вигідними структурами кластерів  $Ag_4^+$  і  $Ag_4^0$ , як і у випадку КТН, є планарні ромбоподібні, які можуть утворюватися шляхом приєднання іона  $Ag^+$  перпендикулярно до осі Ag–Ag кластеру  $Ag_3^0$  (рис. 4.6).

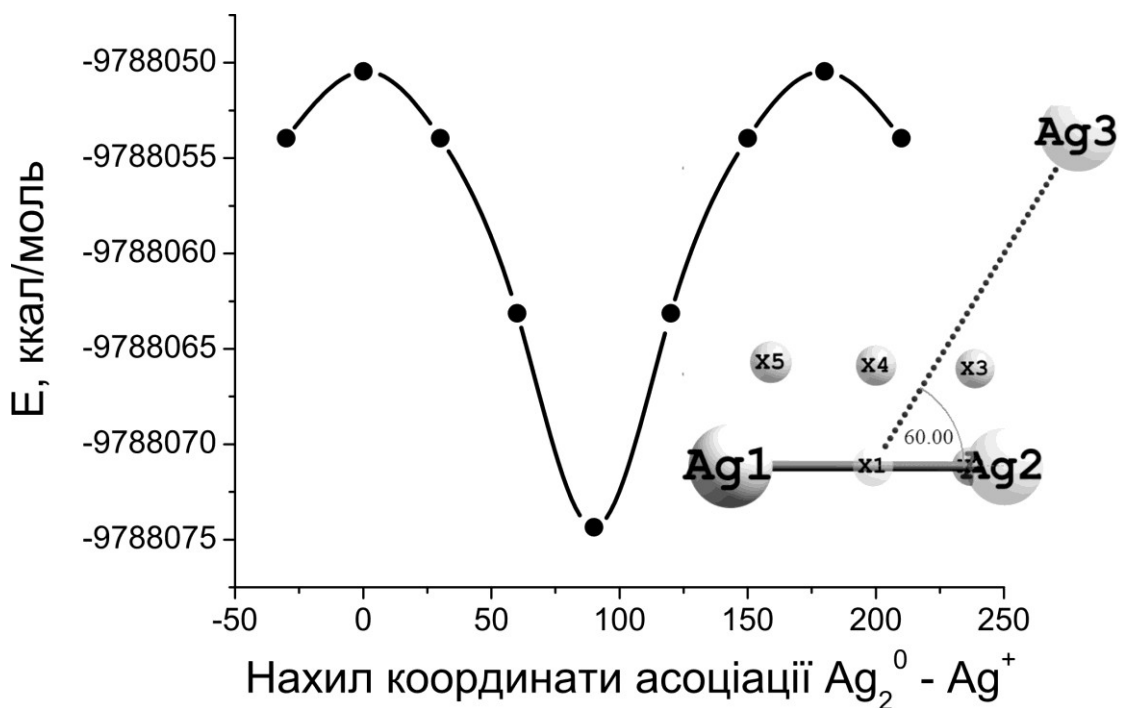


Рис. 4.5. Залежність загальної енергії триатомного асоціату  $\text{Ag}_3^+$  від напрямку приєднання іона срібла  $\text{Ag}^+$

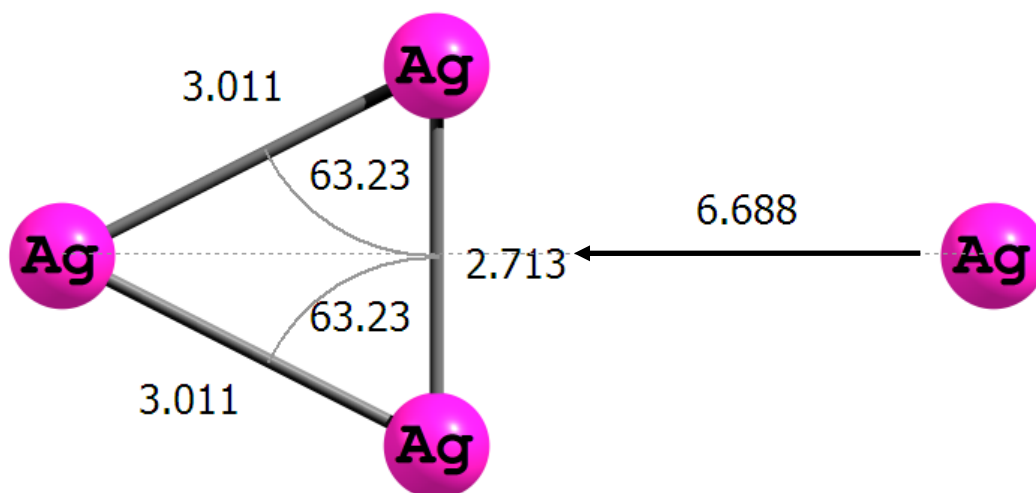


Рис. 4.6. Схема можливої асоціації  $\text{Ag}_3^0$  з  $\text{Ag}^+$

Відповідно, зважаючи на однакову конформацію кінцевого продукту, загальні значення енергій та ентропії формування кластеру  $\text{Ag}_4^0$  за КТН та ступеневим механізмом збігаються.

Таким чином, з точки зору термодинаміки елементарних реакцій, формування  $\text{Ag}_4^0$  може відбуватися як шляхом асоціації атомів срібла, так і

постадійним приєднанням іона срібла до нейтрально зарядженого кластера з подальшим відновленням утвореного зарядженого асоціату  $Ag_n^+$ . Однак варто звернути увагу на енергетичні параметри власне стадій асоціації, тобто приєднання до зростаючого кластера атома або іона срібла (табл. 4.5).

Таблиця 4.5

Порівняння значень вільної енергії Гіббса та ентропії реакцій асоціації нейтрального кластера срібла з  $Ag^0$  та  $Ag^+$

Реакція	$\Delta G^0$ , ккал/моль		$\Delta S^0$ , кал/(моль·К)	
	Add= $Ag^0$	Add= $Ag^+$	Add= $Ag^0$	Add= $Ag^+$
$Ag^0 + Add$	-25.4	-29.4	-20.5	-16.4
$Ag_2^0 + Add$	-8.7	-50.1	-14.9	-19.9
$Ag_3^0 + Add$	-24.3	-59.3	-30.4	-17.2

Як видно з наведених даних, термодинамічна ймовірність приєднання іона срібла є вищою порівняно з приєднанням атома срібла до незарядженого кластеру  $Ag_n^0$ , при чому  $\Delta G^0$  приєднання  $Ag^+$  зростає з ростом n, а значення  $\Delta S^0$  реакцій (4.12) і (4.14) практично у всіх випадках є вищими порівняно з (4.8) і (4.10). Ще одним аргументом на користь ступеневого механізму утворення кластеру  $Ag_4^0$  можуть бути наступні міркування. Ми розглядаємо формування кластеру  $Ag_4^0$  як деякий частковий випадок (або прототип) процесу нуклеації в цілому, тобто початкову стадію реакції (4.3). Відповідно, на цій початковій стадії концентрація  $Ag^+$  буде набагато вищою порівняно з концентраціями як атомів срібла, так і поліатомних асоціатів. Тому ймовірність зіткнень « $Ag_n^0 \dots Ag^+$ » буде набагато вищою порівняно з « $Ag_n^0 \dots Ag^0$ ».

Слід зазначити, що в даній роботі ми не враховували вплив розчинника на геометрію кластерів та термодинаміку елементарних реакцій. Однак, згідно літературними даними [442]  $\Delta G$  сольватації заряджених кластерів срібла є негативним, а заряджених – позитивним. Тобто в реальних системах



(наприклад, у водних розчинах) більш імовірним є існування заряджених кластерів типу  $Ag_n^+$ .

Водночас, наведені розрахунки є лише прототипом процесу нуклеації і вимагають більшої деталізації та уточнення, зокрема подальшого аналізу термодинаміки наступних стадій нуклеації, а саме – формування кластерів  $Ag_5$ ,  $Ag_6$  і т.д., а також розрахунків енергій активації таких стадій.

## 4.2 Кінетика формування наночастинок металів в розчинах

### 4.2.1 Аналіз класичного підходу до моделювання кінетики зародження і росту MNPs [443]

Як вказувалося в Розділі 1.5, на даний час серед дослідників немає однакості в трактуванні кінетики і механізмів зародження та росту наночастинок металів за умов їх гомогенної нуклеації. В літературі можна зустріти опис кінетики формування MNPs з використанням рівняння ЖМАК, класичного (ЛаМер-івського) підходу або моделей Фінке-Ватзкі чи їх модифікацій. Різні моделі **FW** вже неодноразово розглядалися в Розділах 1 і 3 та було показано на їх добру узгоджуваність з отриманими експериментальними даними, а також на основні їх недоліки та переваги. Тому даний розділ присвячений аналізу класичного підходу до моделювання процесу формування MNPs за умов їх гомогенної нуклеації з точки зору формальної кінетики.

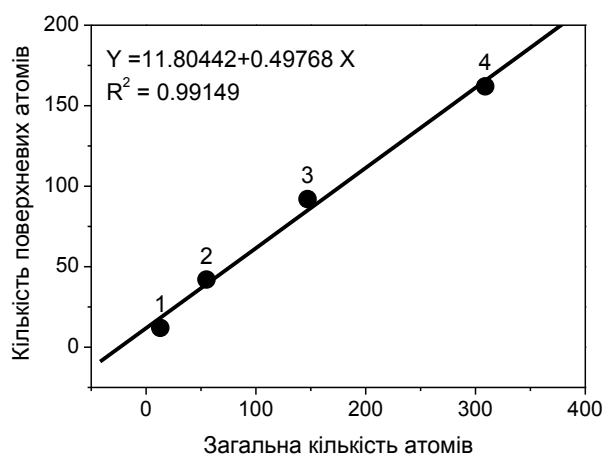


Рис. 4.7. Залежність кількості поверхневих атомів кластерів з заповненою зовнішньою оболонкою від загальної кількості атомів в частинці

Як прототип для співставлення експериментальних даних з різними теоретичними підходами було обрано одну з кінетичних кривих формування нанокластерів  $\text{Ag}_{300}$  за реакцією відновлення іонів срібла гідрaziном в етиленгліколі (Розділ 3.1). Вибір такого об'єкту досліджень дозволяє при моделюванні кінетики реакцій використати псевдо-гомогенне наближення і не враховувати вплив зміни частки поверхневих атомів срібла під час росту наночастинки, оскільки:

- середній діаметр отриманих AgNPs становив 1,6–2 нм, тобто, з врахуванням «концепції магiчних чисел» [435], такі частинки можуть відповідати кластеру срібла з 4 повністю заповненими оболонками;
- відповідно, як видно на рис. 4.7, залежність кількості поверхневих атомів срібла від загального числа атомів у частинці є практично лінійною в області від однієї до чотирьох повністю заповнених оболонок; це означає, що зміна частки поверхневих атомів зростаючих частинок буде враховуватися в значенні константи швидкості росту частинок і ні в якому разі не буде суттєво спотворювати результати моделювання (слід зазначити, що вперше таке припущення наведено в [64], однак без ілюстрації кореляції, наведеної на рис. 4.7).

#### 4.2.1.1 Аналіз моделі ЛаМер-а формування колоїдних розчинів

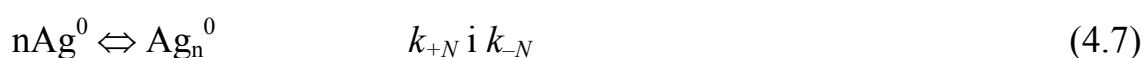
Як було згадано у Розділі 1.12.2, згідно з моделлю Ла-Мер-а, формування колоїдних розчинів відбувається як послідовність стадій:

- I)** різке зростання концентрації мономеру до критичної концентрації перенасичення, необхідної для зародкоутворення;
- II)** швидка, або миттєва нуклеація і зниження концентрації мономеру;
- III)** перенасичення розчину зникає, нові зародки не утворюються, а ріст частинок відбувається шляхом дифузійно контрольованого приєднання мономеру до поверхні частинок.

В [209] на основі дослідження кінетики утворення колоїдних розчинів сірки запропоновано рівняння, яке описує ріст частинок. Однак запропоноване

рівняння не враховує кінетики розкладу тіосульфату натрію припускаючи високу швидкість реакції  $2S_2O_3^{2-} = 2SO_3^{2-} + S_2$ , тобто як прекурсор розглядалася лише розчинена у воді сірка. Окрім того, рівняння Ла-Мер-а описує лише ріст частинок, припускаючи постійну кількість зародків. Тому для проведення моделювання кінетики формування AgNPs схему фізико-хімічних перетворень і відповідну систему диференціальних рівнянь ми представили наступним чином.

Згідно з КТН, формування критичного зародка можна представити як послідовність реакцій (4.8) – (4.11) або як рівноважний процес (4.7) (*vide supra*):



Після утворення критичного зародка він перетворюється в наночастинку:



і розпочинається процес росту наночастинки:



Для спрощення чисельного аналізу такої схеми, використані наступні позначення для концентрацій відповідних реагентів, проміжних частинок і продуктів:

Таблиця 4.5

Позначення концентрацій вихідних реагентів, проміжних частинок і продуктів реакцій, використані при моделюванні кінетики формування AgNPs

Частинка	Опис	Позначення
$Ag^+$	прекурсор	$A^0$
$Ag^0$	атом металу в розчині	$A$
$Ag_n^0$	критичний зародок	$n \cdot B$
$Ag_m^0$	наночастинка срібла	$m \cdot C$

Слід зазначити, що в прийнятому псевдо-гомогенному наближенні для збереження матеріального балансу процесу критичний зародок та зростаючу наночастинку позначено як  $n \cdot B$  і  $m \cdot C$ . Таким чином, з точки зору КТН, схему формування MNPs за умов їх гомогенної нуклеації можна представити як:



Відповідно, система диференціальних рівнянь такої послідовності реакцій записується як:

$$\begin{aligned}
 \frac{dA^0}{dt} &= -k_1 A^0 \\
 \frac{dA}{dt} &= k_1 A^0 - n(k_{+N} A^n - k_{-N} B^n) - k_{g1} AB - k_{g2} AC \\
 \frac{dB}{dt} &= n(k_{+N} A^n - k_{-N} B^n) - k_{g1} AB \\
 \frac{dC}{dt} &= 2k_{g1} AB + k_{g2} AC
 \end{aligned}
 \tag{4.19}$$

При оптимізації експериментальних даних за схемою (4.18) було виявлено:

- відносна похибка для  $k_1$ ,  $k_{+N}$  і  $k_{-N}$  є надзвичайно великою (понад 1000%) (табл. 4.6) – це обумовлено незначною зміною концентрації прекурсору на початковій стадії процесу;
- як і слід було очікувати, значення  $k_{g1}$  та  $k_{g2}$  є практично однаковими через однаковий характер процесів (4.16) та (4.17), тобто додавання мономеру ( $A$ ) як до критичного зародка ( $B$ ), так і до зростаючої частинки ( $C$ ) є процесом росту частинки; тому надалі прийнято  $k_{g1} = k_{g2} = 155$ .

У той же час значення  $k_1$ ,  $k_{+N}$  і  $k_{-N}$  впливають на концентрації проміжних сполук  $A$  і  $B$ , а також на концентрацію  $A^0$  на початковій стадії процесу. Як ми

можемо уявити з отриманих чисельних значень  $k_1$ , перетворення  $A^0$  в  $A$  у випадках 1 і 2 (табл. 4.6) буде завершено за  $\sim 1 \times 10^{-8}$  с. Однак такі високі значення  $k_1$  виглядають дуже мало ймовірними, тому ми спробували зафіксувати значення  $k_1$  під час наступних кроків оптимізації (табл. 4.6, рядки 3 – 6).

Таблиця 4.6

Залежність розрахованих констант швидкостей реакцій (4.18) від кількості атомів ( $n$ ) в критичному зародкові

№	$n$	$k_1$	$k_{+N}$	$k_{-N}$	$k_{g1}$	$k_{g2}$	Примітка
1	3	$(8 \pm 800) \cdot 10^8$	$(8 \pm 600) \cdot 10^7$	$(2 \pm 150) \cdot 10^{14}$	$108 \pm 1300$	$155 \pm 22$	–
2	3	$(2 \pm 290) \cdot 10^8$	$(4 \pm 108) \cdot 10^7$	$(10 \pm 160) \cdot 10^{14}$	155	$154 \pm 7$	$k_{g1} = const$
3	3	$1 \cdot 10^{-1}$	$(5 \pm 120) \cdot 10^{12}$	$(6 \pm 100) \cdot 10^{19}$	155	$154 \pm 8$	$k_1 = const$ $k_{g1} = const$
4	3	$1 \cdot 10^0$	$(4 \pm 150) \cdot 10^{11}$	$(7 \pm 110) \cdot 10^{18}$	155	$155 \pm 9$	–/–
5	3	$1 \cdot 10^2$	$(4 \pm 61) \cdot 10^{10}$	$(9 \pm 140) \cdot 10^{17}$	155	$155 \pm 4$	–/–
6	3	$1 \cdot 10^4$	$(3 \pm 250) \cdot 10^8$	$(7 \pm 480) \cdot 10^{15}$	155	$155 \pm 14$	–/–
7	1	$1 \cdot 10^{-1}$	$(5 \pm 220) \cdot 10^4$	$(9 \pm 240) \cdot 10^6$	155	$154 \pm 56$	–/–
8	5	$1 \cdot 10^{-1}$	$(5 \pm 34) \cdot 10^{18}$	$(9 \pm 44) \cdot 10^{29}$	155	$154 \pm 2$	–/–
9	13	$1 \cdot 10^{-1}$	$(9 \pm 5) \cdot 10^{49}$	$(1.6 \pm 0.7) \cdot 10^{79}$	155	$153.9 \pm 0.3$	–/–

Встановлено, що найменше значення  $k_1$ , яке забезпечує оптимізацію параметрів реакцій, становить 0,1. За нижчих значень  $k_1$  кінетична крива не оптимізується. Водночас, варто зазначити, що незважаючи на різні значення розрахованих констант швидкостей реакцій (4.18), розрахункові кінетичні криві зміни концентрації прекурсору (концентрації  $Ag^+$ ) накладаються одна на одну (рис. 4.8).

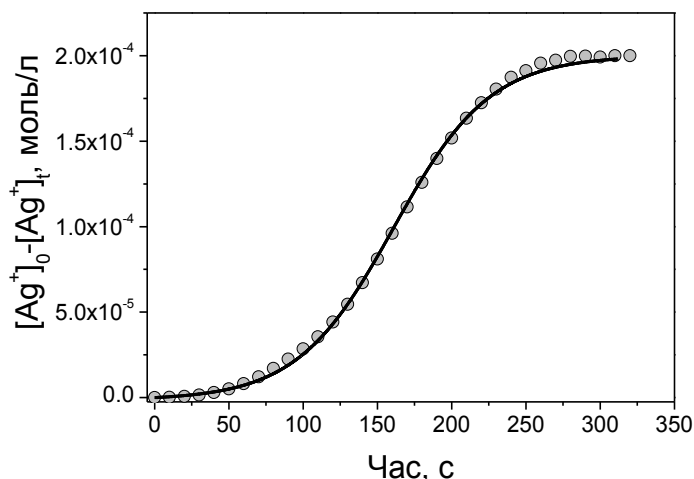


Рис. 4.8. Експериментальні (точки) та розраховані (лінії) кінетичні криві формування AgNP

Додатково слід відмітити, що значення  $k_{+N}$  лінійно (в логарифмічних координатах) залежить від  $k_1$ , але константа рівноваги (4.7)  $K_N = k_{+N}/k_{-N}$  є постійною в межах похибки розрахунків (рис. 4.9а).

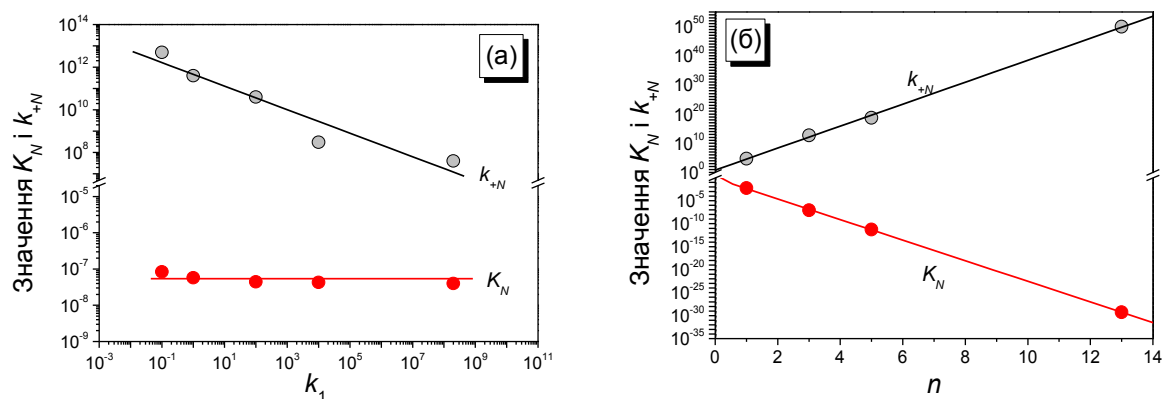


Рис. 4.9. Залежності  $K_N$  і  $k_{+N}$  від  $k_1$  (а) та  $n$  (б).

Як видно з даних, наведених в табл. 4.6, усі вищезазначені варіанти оптимізації проводилися при фіксованому значенні  $n = 3$ . Таке значення  $n$  кількості атомів у критичному зародкові було обрано для розрахунків завдяки запропонованому в [239] термомолекулярному механізму нуклеації, водночас в інших джерелах пропонується значення  $n$  рівне 13 для PtNP [220] та AgNP [222]. Тому була проведена оптимізація кінетичної кривої за значень  $n$  рівних 1, 5 і 13. Було встановлено, що  $\log(k_{+N})$ , і  $\log(K_N)$  лінійно залежать від  $n$  (рис. 4.9б).

Такі лінійні залежності є очікуваними через характер системи диференційних рівнянь (4.19): зі збільшенням константи швидкості  $k_1$  (швидкість утворення атомів металу в розчині  $A$  зростає), константу швидкості  $k_{+N}$  необхідно зменшувати для забезпечення експериментально спостережуваного періоду індукції, що і демонструється на рис. 4.9а. Однак збільшення показника степеня  $n$  призводить до зменшення значення  $A^n$  (оскільки концентрація  $A$  нижча від 1), і такий ефект повинен бути компенсований збільшенням значення константи швидкості  $k_{+N}$  (рис. 4.9б). У той же час ймовірність зіткнення мономерних частинок ( $A$ ) зі збільшенням кількості частинок ( $n$ ) зменшується і це продемонстровано на рис. 4.9б як лінійне зменшення  $\log(K_N)$  із збільшенням  $n$ , а також в табл. 4.6 зростанням значення  $k_{-N}$  з ростом  $n$ .

Чисельний розв'язок системи диференційних рівнянь (4.19) представлено на рис. 4.10. Як вказувалося вище, збільшення значення  $k_1$  призводить до зменшення часу перетворення  $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}^0$  до  $1 \times 10^{-8}$  с для випадків 1 і 2. У той же час зміна значення  $n$  не впливає на розраховані кінетичні криві (усі криві на рис. 4.10а збігаються для  $n = 1, 3, 5$  і 13).

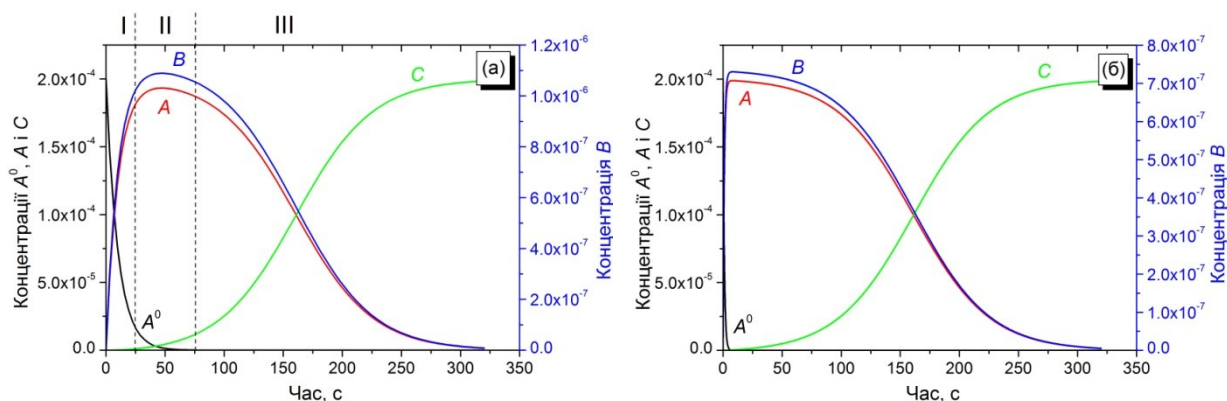


Рис. 4.10. Залежності розрахованих значень концентрацій (моль/л)  $A^0$ ,  $A$ ,  $B$  і  $C$  від часу. (а) відповідає рядку 3, а (б) відповідає рядку 4 табл. 4.6

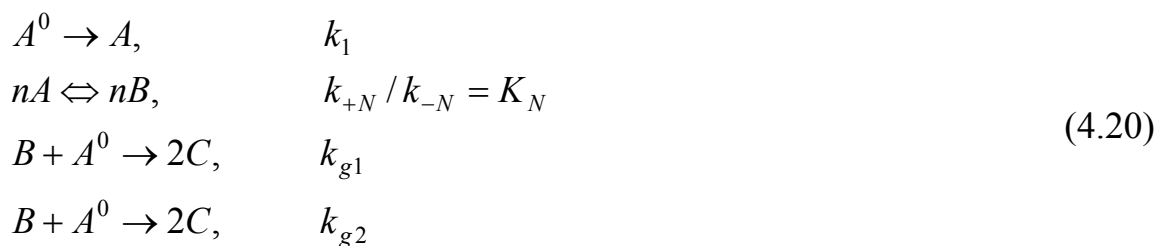
Як видно з рис. 4.10а, зміна концентрації  $A$  за формою кривої є схожою до схематичної кривої Ла-Мер-а (рис. 1.3). Однак, надзвичайно високе значення концентрації перенасичення розчину, яке необхідне для формування зародків (приблизно  $0,0002$  моль/л), є малоімовірним для випадку існування атомів

срібла в розчинах. Більше того, як впливає з кінетичної кривої перетворення  $A^0$ , усі іони срібла повинні бути відновлені в атоми  $Ag^0$  на початковій стадії процесу. Однак численні дослідження відновлення  $Ag^+$  в розчинах [411, 416, 417] з використанням прямих і прецизійних методів (потенціометрія та/або атомно-абсорбційна спектроскопія), а також відновлення  $HAuCl_4$  [221] показали, що концентрація прекурсора (іонів металу) суттєво не змінюється під час індукційного періоду  $i$ , згідно з [221, 411, 416, 417] зниження концентрації іонів металу спостерігається після закінчення індукційного періоду (секція III на рис. 4.10a). Такі спостереження, а також представлені розрахунки приводять до висновку, що класичний підхід – миттєва нуклеація і подальший дифузійно контрольований ріст частинки – може бути використаний для опису кінетичних кривих формування наночастинок які отримують за швидкими іонообмінними реакціями, наприклад утворення галогенідів срібла [210, 213],  $Fe_3O_4$  [215-218] тощо. В таких випадках швидкість утворення мономеру (реакція  $A^0 \rightarrow A$ ) є дуже високою, що призводить до різкого досягнення перенасичення розчину та швидкого вичерпання прекурсора  $A^0$ .

#### 4.2.1.2 Модифікована модель ЛаМер-а формування наночастинок металів

На основі наведених вище міркувань можна зробити висновок, що ріст MNPs за умов їх хімічного синтезу в розчинах не може відбуватися як дифузійно-контрольований процес приєднання атому металу до зростаючої наночастинки. Тому даний розділ присвячений аналізу модифікованої моделі ЛаМер-а формування наночастинок металів, яка була запропонована в [220] і [444]. Така модель включає 3 стадії: 1) відновлення іонів металу ( $A^0$ ) до атомів ( $A$ ); 2) формування «первинних» наночастинок або зародків ( $nB$ ); 3) перетворення зародків в наночастинку ( $C$ ) та її подальший автокаталітичний ріст. Зважаючи на наведені в Розділі 4.2.1 міркування (псевдо-гомогенне припущення) запропонована схема може бути записана як послідовність реакцій:





Система диференційних рівнянь для таких реакцій записується як

$$\begin{aligned}
 \frac{dA^0}{dt} &= -k_1 A^0 - k_{g1} A^0 B - k_{g2} A^0 C \\
 \frac{dA}{dt} &= k_1 A^0 - n(k_{+N} A^n - k_{-N} B^n) \\
 \frac{dB}{dt} &= n(k_{+N} A^n - k_{-N} B^n) - k_{g1} A^0 B \\
 \frac{dC}{dt} &= 2k_{g1} A^0 B + k_{g2} A^0 C
 \end{aligned}
 \tag{4.21}$$

Результати оптимізації кінетичної кривої формування AgNPs для різних значень  $n$  наведені в табл. 4.7.

Таблиця 4.7

Залежність розрахованих констант швидкостей реакцій (4.20) від кількості атомів ( $n$ ) в критичному зародкові

$n$	$k_1 \cdot 10^4$	$k_{+N}$	$k_{-N}$	$K_N$	$k_{g1}$	$k_{g2}$	Примітка
1	$1.1 \pm 0.1$	$8 \cdot 10^9 \pm 3 \cdot 10^{14}$	$0.1 \pm 2 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^{10}$	$2 \cdot 10^{15} \pm 1 \cdot 10^{20}$	$153 \pm 1$	—//—
1	$1.1 \pm 0.1$	$4 \cdot 10^9 \pm 6 \cdot 10^{15}$	0	—	$6 \cdot 10^{15} \pm 1 \cdot 10^{22}$	$153 \pm 1$	$k_{-N} = 0$
3	$1.1 \pm 0.1$	$2 \cdot 10^{33} \pm 3 \cdot 10^{37}$	0	—	$8 \cdot 10^{19} \pm 1 \cdot 10^{21}$	$153 \pm 3000$	$k_{-N} = 0$
5	—	—	—	—	—	—	$k_{-N} = 0$

Виявлено, що:

- 1) оптимізація експериментальних даних за системою диференційних рівнянь (4.21) для значень  $n > 1$  з використанням чисельних методів є неможливою через надзвичайно велику (понад 50 порядків) різницю значень констант швидкостей  $k_{+N}$  і  $k_{-N}$ ;

2) у випадку встановлення значення  $k_{-N} = 0$ , оптимізація експериментальних даних можлива лише для  $n \leq 3$ .

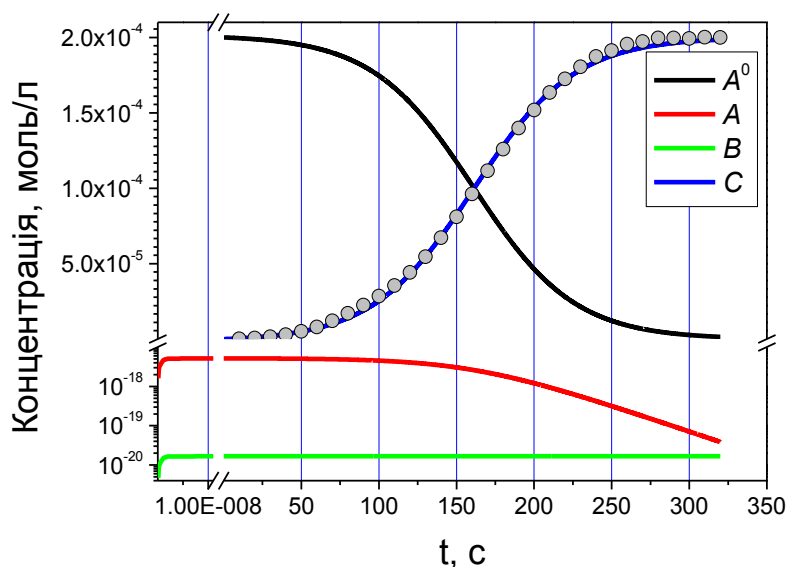


Рис. 4.11. Залежності розрахованих за (4.21) значень концентрацій  $A^0$ ,  $A$ ,  $B$  і  $C$  від часу.  $n=1$ ,  $k_{-N} = 0$

Розв'язок прямої кінетичної задачі для схеми (4.20) дозволив побудувати залежності концентрацій реагентів від часу (рис. 4.11). Як видно з наведених кінетичних кривих, розрахункова кінетична крива задовільно збігається з експериментальними даними (точки). Водночас, як і слід було очікувати (зважаючи на значення констант швидкостей реакцій  $k_{+N}$  і  $k_{g1}$ ), концентрації проміжних продуктів  $A$  (атоми металу в розчині) і  $B$  (зародки наночастинок) є надзвичайно низькими, тобто можна вважати, що формування MNPs відбувається в квазістаціонарному режимі. Такий режим протікання процесу і спричиняє надзвичайно високі похибки при розрахунку констант швидкостей реакцій  $k_{+N}$  і  $k_{g1}$ . Однак, незважаючи на невизначеність констант швидкостей нуклеації ( $k_{+N}$  і  $k_{g1}$ , остання визначає швидкість перетворення критичного зародка в наночастинку), наведені розрахунки дозволяють якісно оцінити характер протікання процесу. Так, критична концентрація атомів срібла, яка необхідна для формування зародків, досягається практично миттєво (приблизно за  $10^{-9}$  с) і залишається стабільною впродовж індукційного періоду. Тобто

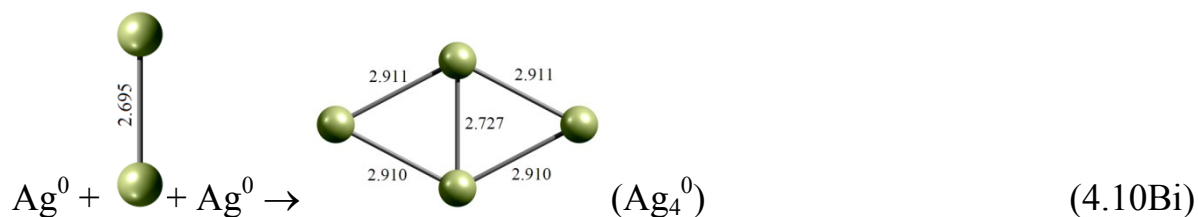
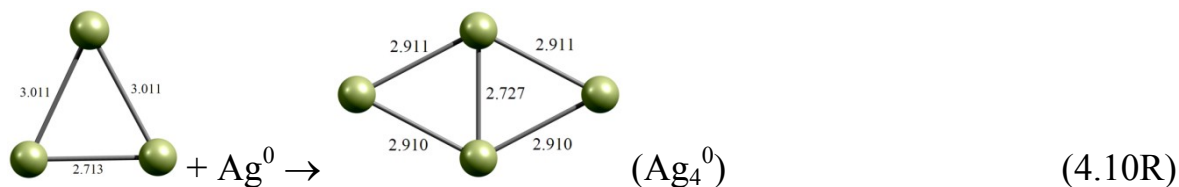
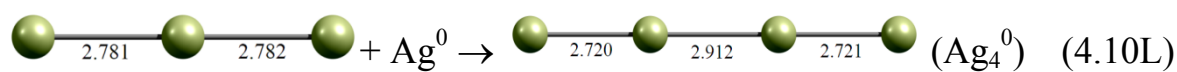
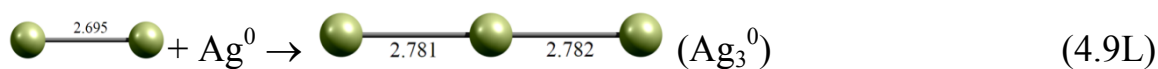
швидкість хімічного процесу перетворення  $A^0 \rightarrow A$  є достатньою для підтримки критичної концентрації атомів металу, а формування зародків наночастинок відбувається пролонговано. Таке явище (пролонговане, а не миттєве формування зародків наночастинок) підтверджується численними сучасними дослідженнями. Зокрема, в [54, 445] кінетичні закономірності синтезу AuNPs вивчалися з використанням комбінації методів SAXS, XRD і спектроскопії в УФ-видимому діапазоні. Було встановлено, що концентрація (кількість) частинок зростає впродовж перебігу процесу формування AuNPs, тобто утворення зародків не припиняється після закінчення індукційного періоду.

#### 4.2.2 Квантово-хімічне моделювання кінетики утворення кластеру $Ag_4$

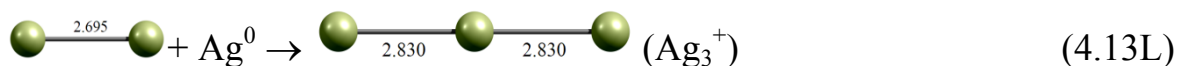
На основі наведених в Розділі 4.2.1 розрахунки вказують на те, що формування критичних зародків в системі відбувається пролонговано, тобто ріст частинок супроводжується також і зростанням їх кількості. Однак, формальний аналіз кінетичних кривих не дає чіткого уявлення про власне механізм формування критичного зародка. Додатково слід зазначити, що, зважаючи на високу швидкість фазового переходу, на даний час на жаль практично відсутні адекватні методи прямого спостереження за формуванням критичного зародку металеві частинки. Так, за методом SAXS можна оцінити кількість та розмір частинок, однак такий метод не дає інформації про структуру чи заряд окремої частинки; в [446] для дослідження процесу нуклеації AuNPs аналізувалася тонка структура спектрів поглинання X-променів (time resolved in situ X-ray absorption fine structure spectroscopy, EXAFS), що дало авторам змогу проілюструвати еволюцію відстаней зв'язків Au–Cl і Au–Au, а також координаційних чисел для цих зв'язків, однак отримана інформація є усередненою для системи в цілому. Тому для встановлення структури малих кластерів металів досить часто використовуються методи квантової хімії [399, 442, 447]. В попередньому Розділі 4.1.2 проведений аналіз термодинаміки окремих стадій формування нанокластеру  $Ag_4$  і показано, що його утворення є можливим як завдяки асоціації атомів (чи приєднанні атома

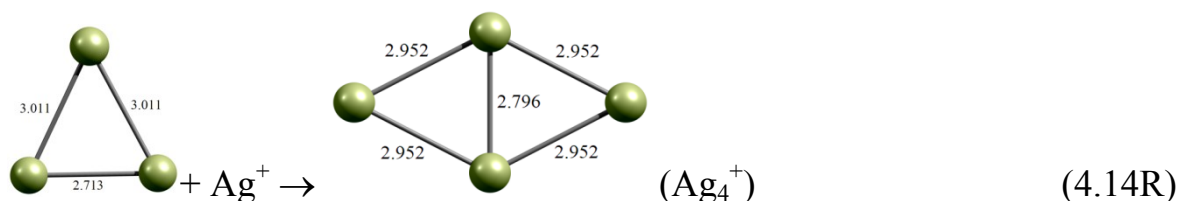
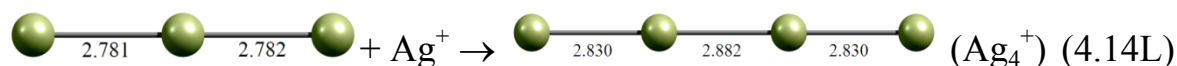
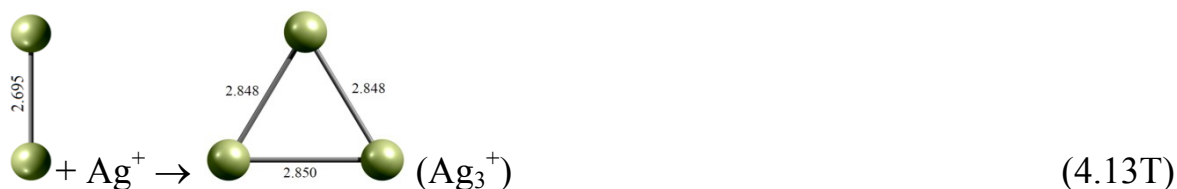
до незарядженого поліатомного кластеру), так і шляхом приєднання іона срібла до незарядженого поліатомного кластеру. Відповідно, в даному розділі за методом MP2/DGDZVP проаналізовано шлях мінімальної енергії елементарних стадій асоціації атома (чи іона) срібла та  $\text{Ag}_n^0$  (реакції 4.8 – 4.10 та 4.12 – 4.14, Розділ 4.1.2). Нижче схематично наведені досліджені варіанти таких взаємодій:

Приєднання атома срібла:



Приєднання іона срібла:





Як видно з наведених схем, для випадків  $\text{Ag}_3$  і  $\text{Ag}_4$  розраховані різні варіанти приєднання атома (іона) срібла, які приводять до утворення лінійного або трикутного (ромбічного) кластерів. Додатково, для випадку  $\text{Ag}_4^0$  проаналізований варіант тримолекулярної взаємодії ( $\text{Ag}_2^0 + 2\text{Ag}^0$ ) з утворенням ромбічного кластеру срібла. На рис. 4.12 – 4.17 наведені розраховані значення перерізів ППЕ залежно від координати реакції. Значення повних енергій ( $E$ ) систем наведені в атомних одиницях (ат. од.).

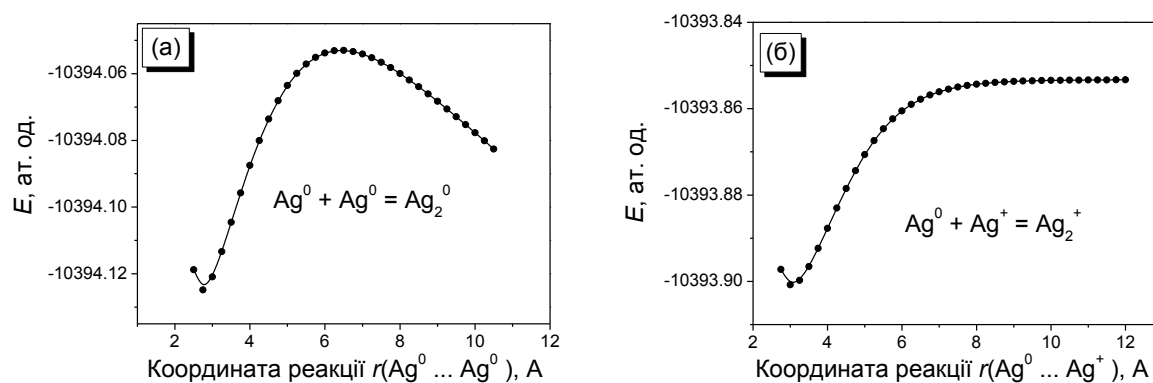


Рис. 4.12. Шляхи мінімальних енергій реакцій утворення кластерів  $\text{Ag}_2^0$  (а) і  $\text{Ag}_2^+$  (б)

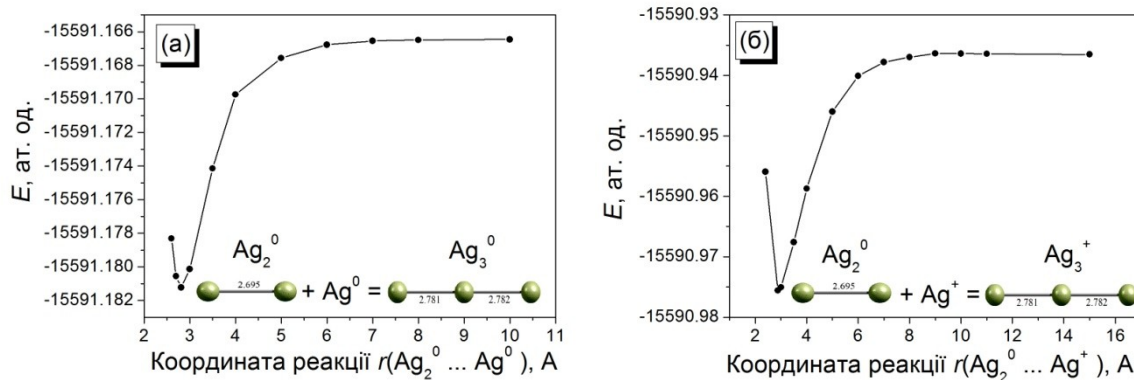


Рис. 4.13. Шляхи мінімальних енергій реакцій утворення лінійних кластерів  $\text{Ag}_3^0$  (а) і  $\text{Ag}_3^+$  (б)

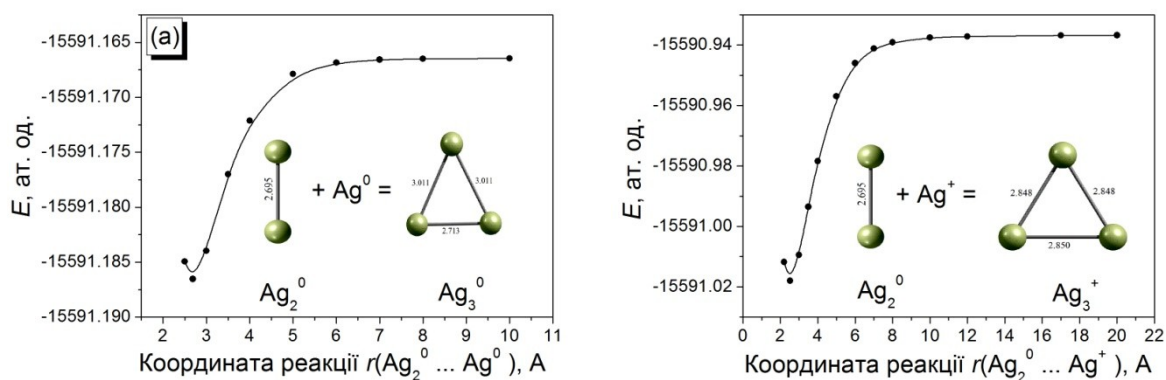


Рис. 4.14. Шляхи мінімальних енергій реакцій утворення трикутних кластерів  $\text{Ag}_3^0$  (а) і  $\text{Ag}_3^+$  (б)

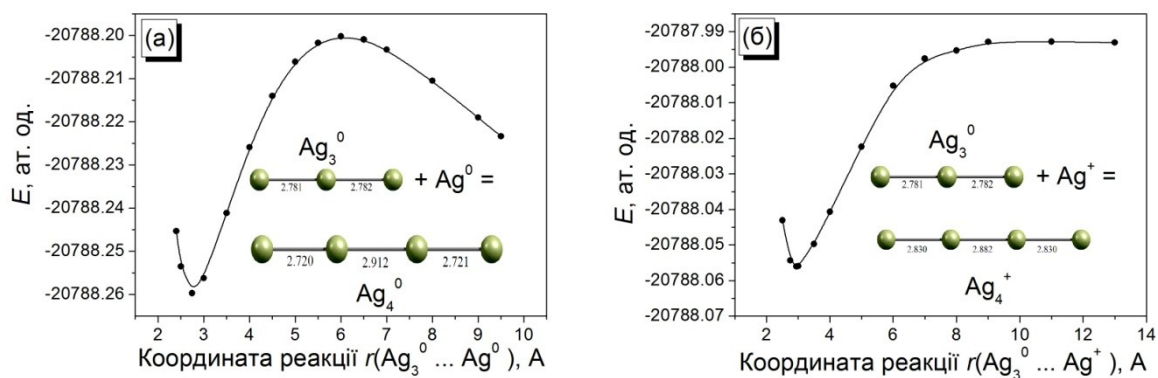


Рис. 4.15. Шляхи мінімальних енергій реакцій утворення лінійних кластерів  $\text{Ag}_4^0$  (а) і  $\text{Ag}_4^+$  (б)

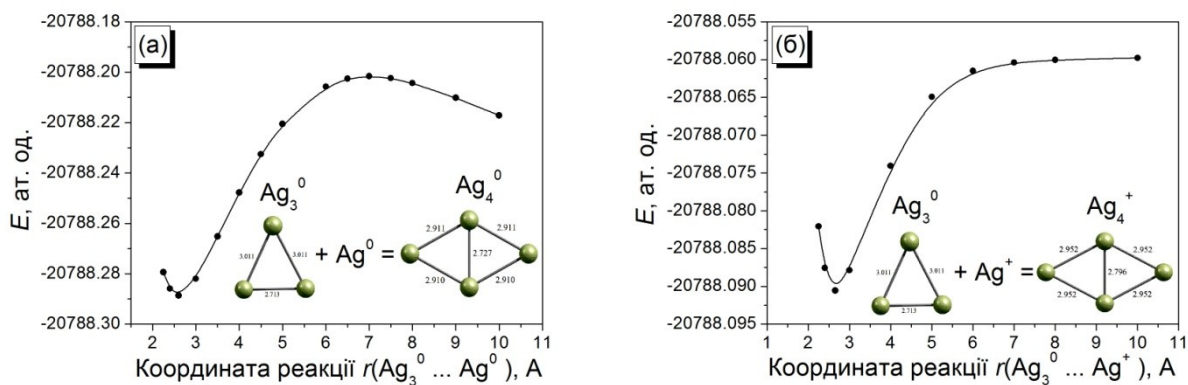


Рис. 4.16. Шляхи мінімальних енергій реакцій утворення ромбічних кластерів  $\text{Ag}_3^0$  (а) і  $\text{Ag}_4^+$  (б)

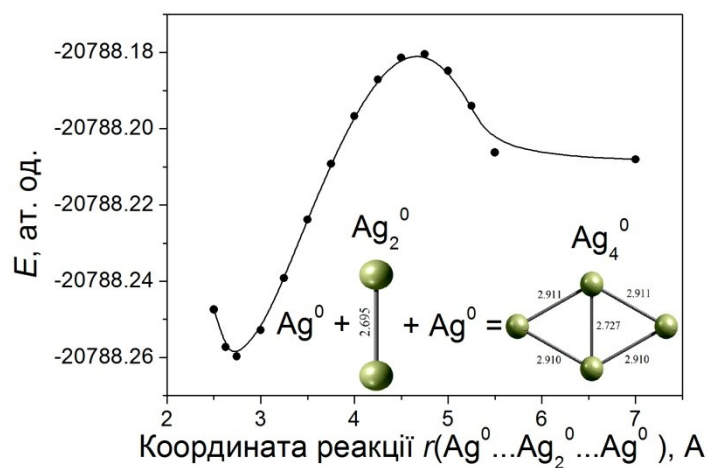


Рис. 4.17. Шлях мінімальної енергії утворення ромбічного кластера  $\text{Ag}_4^0$  за тримолекулярною взаємодією

Виявлено, що при взаємодії незаряджених кластерів  $\text{Ag}_n^0$  з катіоном срібла перехідний стан відсутній. Відсутність перехідного стану спостерігається також і для реакції  $\text{Ag}_2^0 + \text{Ag}^0$ , яка є реакцією приєднання радикала до незарядженої частинки. Відсутність енергетичного бар'єру ймовірно може вказувати на те, що такі реакції взаємодії незаряджених кластерів та заряджених частинок є дифузійно-контрольованими. Водночас, реакції  $\text{Ag}_n^0$  ( $n=1,3$ ) +  $\text{Ag}^0$  відбуваються з помітною енергією активації. Ймовірно, таке явище можна пояснити наступним чином. Атом срібла і кластер  $\text{Ag}_3^0$  володіють одним неспареним електроном, тобто такі частинки можна розглядати як радикали, а їхню взаємодію – як реакцію їх рекомбінації. Слід зазначити, що в даній роботі не враховувався

вплив розчинника при розрахунках шляхів мінімальних енергій елементарних реакцій. Тому отримані результати дають змогу лише якісно оцінити ймовірність перебігу окремих стадій процесу формування кластеру  $Ag_4$ .

Досліджувана послідовність реакцій розглядалася нами як початкова стадія утворення критичного зародку срібла (або прототип процесу нуклеації MNPs). Відповідно, зважаючи на відсутність активаційного бар'єру для процесів взаємодії незаряджених кластерів та заряджених частинок, а також, враховуючи, що згідно з літературними даними [442]  $\Delta G$  сольватації заряджених кластерів срібла є негативним, а незаряджених – позитивним (тобто, в реальних системах більш ймовірним є існування заряджених кластерів типу  $Ag_n^+$ ), можна припустити, що формування критичного зародку срібла відбувається за ступеневим механізмом, тобто відбувається приєднання катіона срібла до незарядженого кластера  $Ag_n^0$  з подальшим відновленням утвореного поліатомного катіона  $Ag_n^+$ .

4.2.3 Кінетична модель формування наночастинок металів в розчинах [413, 417, 450, 456-458]

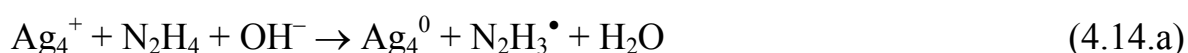
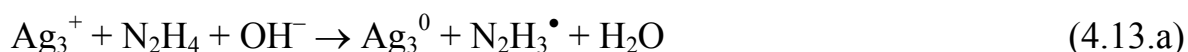
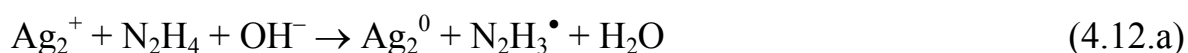
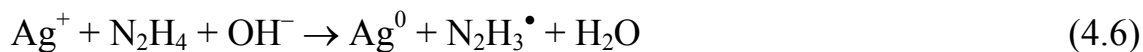
На основі наведених в Розділі 4 розрахунків можна припустити, що:

- ✓ формування MNPs за умов їх гомогенної нуклеації відбувається як послідовність стадій їх зародження і автокаталітичного росту;
- ✓ зародження нової фази є пролонгованим, а не миттєвим процесом;
- ✓ формування критичного зародка відбувається в квазістаціонарному режимі;
- ✓ зважаючи на результати квантово-хімічного моделювання, а також повідомлення про існування в розчинах заряджених [438-440] та незаряджених [449] інтермедіатів  $Ag_n^{x+}$  ( $n \geq 2$ ), більш ймовірним шляхом утворення зародка наночастинок є приєднання іона металу до зростаючого незарядженого кластеру з подальшим відновленням утвореного поліатомного катіона.

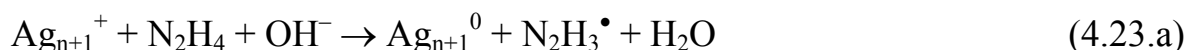
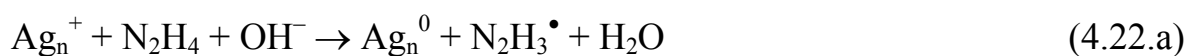


#### 4.2.3.1 Формальна кінетична модель формування AgNPs в розчинах

З огляду на наведені вище припущення і вихідні положення, процес формування AgNPs в розчинах за реакцією відновлення іонів срібла гідрaziном можна представити як послідовність перетворень (4.6), (4.12–4.14a) і (4.22–4.23a):



.....



Виведення кінетичного рівняння для такої послідовності реакцій є надзвичайно складним, тому нами прийняті додаткові припущення. Зважаючи на високу енергію зв'язку атомів в металах (зокрема, для іридію і срібла такі величини становлять 361 і ~163 кДж/моль відповідно [451]) можна припустити, що процеси асоціації атомів металів при утворенні зародка будуть переважати над процесами їх дисоціації, а реакції приєднання іонів срібла до  $\text{Ag}_n^0$  – необоротними. Додатково, в розглянутій модельній системі концентрація відновника є вищою порівняно з концентрацією іонів срібла, тобто зміною концентрації гідразину можна знехтувати. Таким чином, знехтувавши реакціями відновлення заряджених поліметалевих іонів до незаряджених кластерів, процес формування AgNPs можна записати як послідовність реакцій:



Тут  $A^0$  – прекурсор (в нашому випадку його концентрація буде пропорційною концентрації іонів срібла),  $A$  – відновлений атом металу в складі інтермедіатів  $A_2 - A_{n-1}$  і  $B$  – атом металу в складі критичного зародка ( $B_n$ ) або наночастинки.

В даній схемі реакціями (4.24) – (4.27) описано утворення критичного зародку  $B_n$ , при чому необхідно відмітити, що всі проміжні інтермедіати ( $A$ ,  $A_2$ ,  $A_3$ ,  $A_{n-1}$ ) є частинками з одним реакційним центром, а утворений зародок  $B_n$  володіє  $n$  каталітично активними реакційними центрами. Після утворення критичного зародку починається автокаталітичний процес його росту (4.28). Схему (4.24) – (4.28) можна описати системою диференційних рівнянь:

$$\frac{d[A^0]}{dt} = -k_1[A^0] - k_2[A^0] \cdot [A] - k_3[A^0] \cdot [A_2] - \dots - k_n[A^0] \cdot [A_{n-1}] - k_g[A^0] \cdot [B] \quad (4.29)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1[A^0] - k_2[A^0] \cdot [A] \quad (4.30)$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_2[A^0][A] - k_3[A^0] \cdot [A_2] \quad (4.31)$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_3[A^0] \cdot [A_2] - k_4[A^0][A_3] \quad (4.32)$$

$$\frac{d[A_{n-1}]}{dt} = k_{n-1}[A^0] \cdot [A_{n-2}] - k_n[A^0][A_{n-1}] \quad (4.33)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = n \cdot k_n[A^0][A_{n-1}] + k_g[A^0] \cdot [B] \quad (4.34)$$

Така система диференціальних рівнянь є надто складною для її вирішення, а також в ній є деяка невизначеність – чітко не вказана кількість стадій приєднання прекурсору до зростаючого кластера. Тому необхідно припустити, що концентрації проміжних частинок ( $A, A_2, A_3, A_{n-1}$ ) в реакційній суміші є сталими. Це є цілком імовірним, адже, як було показано вище (Розділ 4.2.1), нуклеація MNPs відбувається в квазістаціонарному режимі, а кожен наступний кластер є більш стабільним від попереднього (Розділ 4.1.2). Ще одним непрямим аргументом на користь використання квазістаціонарного припущення також можуть бути літературні дані де показано, що із збільшенням кількості атомів в нанокластері, редокс потенціал мікроелектрода  $n\text{Ag}^+/\text{Ag}_n^0$  зростає від  $-1,8$  В для  $n=1$  до  $-0,799$  В для  $n=\infty$  [452-454]. Отже, прирівнявши рівняння (4.30) – (4.33) до нуля, можна записати:

$$k_2[A^0] \cdot [A] = k_3[A^0] \cdot [A_2] = k_4[A^0] \cdot [A_3] = \dots = k_{n-1}[A^0] \cdot [A_{n-2}] = k_n[A^0] \cdot [A_{n-1}] = k_1[A^0] \quad (4.35)$$

Відповідно:

$$k_2[A^0] \cdot [A] = k_3[A^0] \cdot [A_2] = \dots = k_n[A^0] \cdot [A_{n-1}] = k_1[A^0], \quad (4.36)$$

а отримана в результаті система диференціальних рівнянь має вигляд схеми **FW-2**:

$$\frac{d[A^0]}{dt} = -n \cdot k_1[A^0] - k_g[A^0] \cdot [B] \quad (4.37)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = n \cdot k_1[A^0] + k_g[A^0] \cdot [B] \quad (4.38)$$

Отриманий результат вимагає докладного пояснення. Зокрема, необхідно звернути увагу на схеми (4.24) – (4.28) і (4.29) – (4.34). Реакція (4.33) і диференціальне рівняння (4.34) описують формування і перетворення критичного зародка, при чому, *накопичення критичних зародків* в системі описується першим доданком (4.34), тобто « $n \cdot k_n[A^0][A_{n-1}]$ ». Враховуючи, що  $k_n[A^0] \cdot [A_{n-1}] = k_1[A^0]$ , зростання концентрації критичних зародків ( $CN$ ) можна виразити як:

$$\frac{d[CN]}{dt} = n \cdot k_1 [A^0],$$

або (якщо запишемо  $n \cdot k_1 = k_{1,obs}$ ), як  $\frac{d[CN]}{dt} = k_{1,obs} [A^0]$  (4.39)

В рівняння (3.42) підставимо відомий [64] аналітичний вираз для  $[A^0]$ :

$$[A^0]_t = \frac{[A^0]_0}{1 + \frac{k_1}{k_g [A^0]_0} \exp[k_g [A^0]_0 t]} \text{ і отримаємо:}$$

$$\frac{d[CN]}{dt} = k_{1,obs} \times \frac{[A^0]_0}{1 + \frac{k_{1,obs}}{k_g [A^0]_0} \exp[k_g [A^0]_0 t]} \quad (4.40)$$

Таке рівняння має аналітичний розв'язок:

$$[CN] = [A^0]_0 k_{1,obs} t + \frac{k_{1,obs}}{k_g} \times \left[ \ln([A^0]_0 k_g + k_{1,obs}) - \ln([A^0]_0 k_g + k_{1,obs} \exp\{[A^0]_0 k_g t\}) \right] \quad (4.41)$$

Або, з врахуванням  $[A^0]_0 k_g \gg k_{1,obs}$ :

$$[CN] = -\frac{k_{1,obs}}{k_g} \times \ln \left( \frac{1}{\exp\{[A^0]_0 k_g t\}} + \frac{k_{1,obs}}{[A^0]_0 k_g} \right) \quad (4.42)$$

Приймаючи, що при  $t \rightarrow \infty$  доданок  $\frac{1}{\exp\{[A^0]_0 k_g t\}} \rightarrow 0$ , отримаємо рівняння,

яке пов'язує кінетичні параметри з концентрацією критичних зародків:

$$[CN] = \frac{k_{1,obs}}{k_g} \times \ln \left( \frac{[A^0]_0 k_g}{k_{1,obs}} \right), \quad (4.43)$$

а, зважаючи на те, що утворені зародки перетворюються в наночастинки, можна вважати, що рівняння (4.43) виражає концентрацію отриманих наночастинок.

Водночас, в такому рівнянні також є невизначеність – зважаючи на запис схеми (4.24) – (4.28), воно описує деяку ефективну концентрацію, тобто загальну кількість атомів металу в утворених зародках. Відповідно, для визначення істинної концентрації наночастинок значення  $[CN]$  необхідно поділити на кількість  $n$  атомів металу в критичному зародкові. Значення  $n$  не може бути прямо визначене з кінетичних даних, а тому для його оцінки розраховані значення  $[CN]$  порівняли із кількістю  $N$  утворених наночастинок (Розділ 3, табл. 3.3):

$$n = \frac{[CN]}{[N]} \times N_A \quad (4.44)$$

Тут  $N_A$  – число Авогадро.

Розраховані значення  $n$  наведені в табл. 4.8. Як видно з наведених даних, значення кількості атомів в критичному зародкові срібла коливаються в широких межах – від 1 до – 25, що спричинено високою похибкою при розрахунку  $k_{1,obs}$ . Схожа ситуація спостерігається також і для наночастинок іридію. Водночас, зважаючи на результати розрахунків термодинаміки нуклеації наночастинок срібла (Розділ 4.1.1), а також відомі літературні дані (Ag13 – [223], Au13 – [455]), можна припустити, що критичним зародком срібла є кластер Ag13 – тобто перший «магічний кластер» срібла.

Визначене значення  $n=13$  дозволяє нам вивести рівняння для розрахунку очікуваного середнього діаметру ( $d_{calc}$ ) отримуваних наночастинок за спостережуваними константами швидкостей  $k_{1,obs}$  і  $k_g$ :

$$d_{calc} = 2 \times \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{k_g \cdot n \cdot [A^0]_0 M_{Ag}}{k_{1,obs} \cdot \pi \cdot \rho_{Ag} \cdot \ln\left(\frac{[A^0]_0 k_g}{k_{1,obs}}\right) \cdot N_A}} = 2 \times \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{n \cdot [A^0]_0 M_{Ag}}{\pi \cdot \rho_{Ag} \cdot [CN] \cdot N_A}} \quad (4.45)$$

Таблиця 4.8

Співвідношення констант швидкостей зародження і росту нової фази, розраховані значення кількості атомів в критичних зародках, а також очікувані розміри ( $d_{calc}$ ) наночастинок Ag та Ir

$[A^0]_0 \times 10^4$ , моль/л	$k_{1,obs}/k_g$ , моль/л	$n$	$d(TEM)$ , нм	$d_{calc}$ , нм	Джерело
<b>Наночастинки срібла</b>					
1	$(3,7-8,4) \times 10^{-7}$	10 – 18	$2,0 \pm 1,2$	2,2 – 2,7	[413]
2	$(1,7-1,8) \times 10^{-6}$	14 – 15	$1,6 \pm 0,6$	2,1 – 2,2	
1	$(1,7-6) \times 10^{-11}$	1 – 4	$22 \pm 6$	34 – 54	[417]*
1.5	$(9-54) \times 10^{-11}$	2 – 11	$19 \pm 5$	20 – 35	
2	$(2-12) \times 10^{-10}$	2 – 11	$16 \pm 4$	18 – 32	
2.5	$(5-13) \times 10^{-10}$	3 – 8	$15 \pm 3$	18 – 26	
1	$(7-42) \times 10^{-11}$	3 – 13	$19 \pm 5$	20 – 35	
1.25	$(3-12) \times 10^{-11}$	1 – 5	$20 \pm 5$	30 – 50	
1	$(4-19) \times 10^{-11}$	2 – 9	$20 \pm 7$	25 – 40	
1	$(2-5) \times 10^{-10}$	9 – 22	$21 \pm 5$	19 – 25	
2	$(9.5-22) \times 10^{-6}$	12 – 25	$2,6 \pm 1,4$	2,0 – 2,6	[418]
5	$(2.8-5.4) \times 10^{-6}$	14 – 24	$2,6 \pm 1,3$	2,1 – 2,5	
10	$(4.6-8.1) \times 10^{-6}$	12 – 19	$2,6 \pm 1,2$	2,2 – 2,6	
<b>Наночастинки іридію</b>					
0,25	$(1,3-1,6) \times 10^{-6}$	8 – 10	$2,1 \pm 0,4$	2,2 – 2,3	[66]
0,75	$(4,4-8,3) \times 10^{-6}$	9 – 15	$1,8 \pm 0,3$	1,9 – 2,3	
1,5	$(9-28) \times 10^{-6}$	9 – 22	$2,2 \pm 0,4$	1,7 – 2,3	

\* Примітка. Значення  $k_{1,obs}/k_g$  розраховані за даними, наведеними в табл. 3.3.

Як видно з даних, наведених в табл. 4.8, розраховані за рівн. (4.45) значення очікуваного діаметру для наночастинок срібла та іридію задовільно

узгоджуються з експериментально визначеними  $d(TEM)$ , що підтверджує адекватність запропонованої кінетичної моделі.

Таким чином, можна стверджувати, що використання схеми **FW-2** для опису формування наночастинок металів в розчинах за умов їх гомогенної нуклеації є цілком виправданим, а значення спостережуваних констант швидкостей зародження і автокаталітичного росту частинок можуть бути використані для оцінки концентрацій отримуваних золів.

#### 4.2.3.2 Кінетична модель росту AgNPs

Запропонована вище кінетична модель і рівняння для розрахунку концентрації та розміру отримуваних MNPs задовільно узгоджується з експериментальними даними. Водночас, якщо з високою достовірністю можна припустити, що  $k_{1,obs}$  характеризує процес хімічного відновлення прекурсору, то константа швидкості росту  $k_g$  є дещо невизначеною величиною, яка досить помітно змінюється зі зміною концентрації прекурсору (Розділ 3.3.1). В [240] на основі детального аналізу схеми **FW-2** автори показали, що (див. Розділ 1.1.2.2)

$$\left(\frac{d[B]}{dt}\right)_{\max} = \frac{k_g [A]_0^2}{4}, \quad (1.37)$$

тобто  $k_g$  є величиною, яка характеризує максимальну швидкість процесу і не може бути використана для аналізу елементарних стадій росту частинки.

Ймовірно, зміна значення  $k_g$  зі зміною умов синтезу MNPs пов'язана з тим, що, згідно з схемою **FW-2**, ріст частинки описується як  $k_g[A^0][B]$ , при чому  $[B]$  приймається рівним  $[A^0]_0 - [A^0]$ , а зміна частки поверхневих атомів в системі, яка і буде істинною концентрацією  $[B]$ , об'єднана з  $k_g$  [64]. Тому метою даного розділу був детальний аналіз стадії росту AgNPs з метою оцінки швидкостей елементарних стадій процесу.

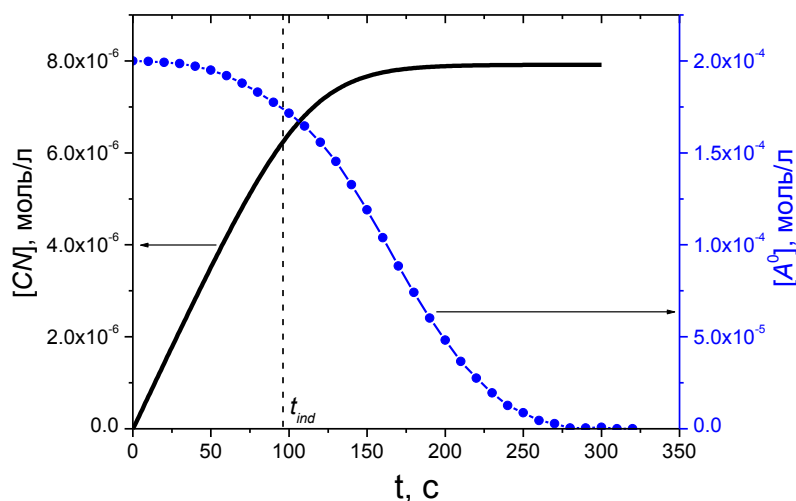
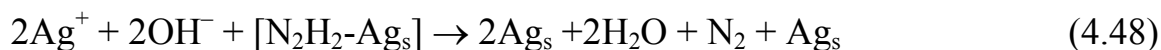
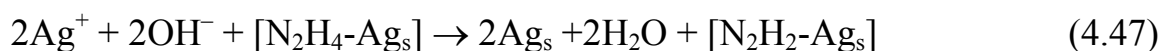


Рис. 4.18. Зміна розрахованого за (4.42) значення концентрації  $CN$  з часом.

Як видно з рис. 4.18, основна частина (понад 75 %) критичних зародків формується впродовж індукційного періоду. Додатково, швидкість росту наночастинок є набагато вищою порівняно з швидкістю їх зародження, тому для спрощення аналізу можна припустити, що на стадії росту (якій відповідає швидке зниження концентрації  $A^0$ , рис. 4.18) концентрація зародків і частинок є сталою і рівною концентрації отриманих наночастинок  $N$ .

В [417, 433, 456] для аналізу кінетики росту AgNPs обрана наступна схема перебігу процесу, яка описує брутто-реакцію (4.3):



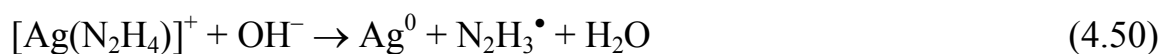
Тут  $[Ag_s]$  – атоми срібла на поверхні частинки, тобто каталітично-активні центри;  $Ag_s$  – атоми срібла, які утворюються завдяки хімічним перетворенням і, залишаючись на поверхні частинки, збільшують її розмір та, відповідно, кількість каталітично-активних центрів.

З використанням методу маршрутів [457, 458] автори [417, 433, 456] вивели кінетичне рівняння для такої схеми, яке враховує зміну концентрацій



всіх реагентів і площі наночастинок під час процесу, а також розраховували ефективні параметри росту AgNPs. Однак, такі параметри не можуть вважатися константами швидкостей окремих стадій процесу, оскільки (4.46) – (4.48) не є елементарними реакціями. Тому така схема була нами переглянута з врахуванням наступних міркувань.

Як вказувалося в Розділі 3.1.1, реакція відновлення іонів срібла гідрaziном є добре вивчена і її елементарні стадії можна записати як [201, 202]:



Слід зазначити, що гідразил-радикал та діімід є короткоживучими інтермедіатами, які можуть рекомбінувати в розчині, а реакції (4.51) і (4.52) є надзвичайно швидкими. Тому, для виведення кінетичної моделі росту AgNPs можна обмежитися лише першими двома перетвореннями – (4.49) і (4.50). Відповідно, можна уявити, що процес росту AgNPs відбувається як послідовність наступних стадій:

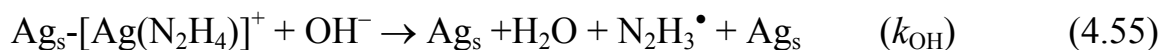
1) приєднання іона срібла до зростаючої наночастинок



2) адсорбція молекули гідразину



3) розклад утвореного поверхневого комплексу в лужному середовищі



Топологія такої схеми відображається графом (рис. 4.19).

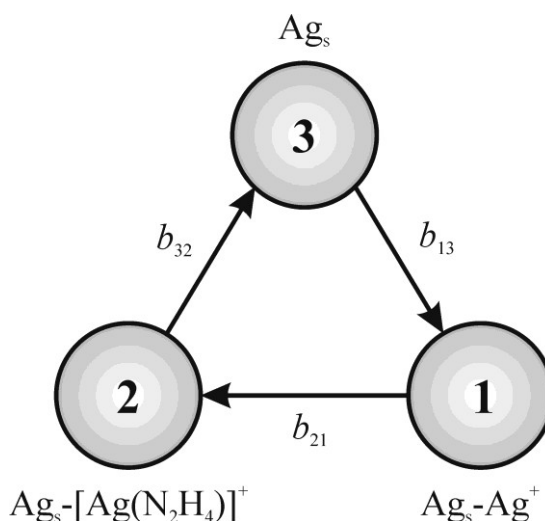


Рис. 4.19. Граф росту AgNPs. Тут 1 –  $\text{Ag}_s\text{-Ag}^+$ , 2 –  $\text{Ag}_s\text{-[Ag(N}_2\text{H}_4)]^+$ , 3 –  $\text{Ag}_s$

Вершинами графу є проміжні речовини, схеми (4.53) – (4.55), а ребрами – частоти  $b_{ij}$  переходу із одної вершини ( $j$ ) в другу ( $i$ ), які визначаються стехіометрією відповідних елементарних реакцій [457, 458].

Частоти  $b_{ij}$  є елементами кінетичної матриці третього порядку:

$$B = \begin{pmatrix} b_{11} & 0 & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & 0 \\ 0 & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix}, \quad (4.56)$$

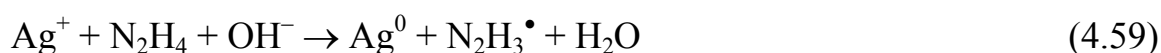
при чому діагональні елементи матриці рівні сумі елементів стовпця з оберненим знаком. Відповідно:

$$b_{11} = -b_{21}; \quad b_{22} = -b_{32}; \quad b_{33} = -b_{13} \quad (4.57)$$

Ненульові елементи кінетичної матриці записуються як:

$$b_{13} = k_{\text{Ag}}[\text{Ag}^+]; \quad b_{21} = k_{\text{N}_2\text{H}_4}[\text{N}_2\text{H}_4]; \quad b_{32} = k_{\text{OH}^-}[\text{OH}^-] \quad (4.58)$$

Наведений граф містить лише один маршрут, який реалізує сумарну реакцію (4.59) як послідовність елементарних стадій (4.53) – (4.55):



Швидкість сумарної реакції за цим маршрутом визначається як [457, 458]:

$$v^0 = \frac{\Delta}{M_1 + M_2 + M_3}. \quad (4.60)$$

Тут  $\Delta$  – дельта-фактор маршруту;  $M_i$  – додаткові мінори вершин графу, які є визначниками матриць, отриманих із вихідної матриці (4.56) шляхом видалення  $i$ -їх рядка і стовпця:

$$\Delta = k_{Ag} \cdot k_{N_2H_4} \cdot k_{OH} \cdot [Ag^+] \cdot [N_2H_4] \cdot [OH^-] \quad (4.61)$$

$$M_1 = \begin{vmatrix} b_{22} & 0 \\ b_{32} & b_{33} \end{vmatrix} = b_{13} b_{32} = k_{Ag} k_{OH} \cdot [Ag^+] [OH^-] \quad (4.62)$$

$$M_2 = \begin{vmatrix} b_{11} & b_{13} \\ 0 & b_{33} \end{vmatrix} = b_{21} b_{13} = k_{Ag} k_{N_2H_4} \cdot [Ag^+] [N_2H_4] \quad (4.63)$$

$$M_3 = \begin{vmatrix} b_{11} & 0 \\ b_{21} & b_{22} \end{vmatrix} = b_{21} b_{32} = k_{N_2H_4} k_{OH} \cdot [N_2H_4] [OH^-] \quad (4.64)$$

Об'єднавши (4.61) – (4.64) з (4.60), отримаємо:

$$v^0 = \frac{k_{Ag} k_{N_2H_4} k_{OH} \cdot [Ag^+] [N_2H_4] [OH^-]}{k_{Ag} k_{OH} \cdot [Ag^+] [OH^-] + k_{Ag} k_{N_2H_4} \cdot [Ag^+] [N_2H_4] + k_{N_2H_4} k_{OH} \cdot [N_2H_4] [OH^-]} \quad (4.65)$$

Вираз (4.65) визначає швидкість відновлення іонів срібла на одиниці площі поверхні. Відповідно загальна швидкість процесу ( $v$ ) буде залежати від площі поверхні  $S$  всіх ростучих AgNPs:

$$v = -d[Ag^+]/dt = v^0 \cdot S \quad (4.66)$$

Водночас,  $S$  є функцією часу, оскільки залежить не і від концентрації  $N$  наночастинок, і від їх біжучого розміру  $d$ :

$$S = \pi \cdot d^2 \cdot N \quad (4.67)$$

Біжучий діаметр частинки можна записати як функцію концентрацій іонів срібла  $[Ag^+]_t$ :

$$d = \left[ \frac{6V_{Ag}}{\pi N} ([Ag^+]_0 - [Ag^+]_t) \right]^{1/3}, \quad (4.68)$$

де  $V_{Ag} = M_{Ag}/\rho_{Ag}$  – молярний об'єм срібла.

Таким чином, швидкість росту AgNPs можна записати як:

$$v = \frac{k_{Ag}k_{N_2H_4}k_{OH^-} \cdot [Ag^+][N_2H_4][OH^-] \times S}{k_{Ag}k_{OH^-} \cdot [Ag^+][OH^-] + k_{Ag}k_{N_2H_4} \cdot [Ag^+][N_2H_4] + k_{N_2H_4}k_{OH^-} \cdot [N_2H_4][OH^-]} \quad (4.69)$$

Для оцінки кінетичних параметрів росту AgNPs використані експериментальні дані, наведені в Розділі 3.2 (табл. 3.2), оскільки стехіометрія реакції (3.1) є відомою, що дозволяє за значеннями концентрації  $[Ag^+]$  в точці перегину кінетичної кривої розрахувати значення концентрацій всіх реагентів, а також розмір  $i$ , відповідно, площу поверхні AgNPs.

Для співставлення з експериментальними даними, (4.69) варто записати як:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{k_{Ag} \cdot [Ag^+] \times S} + \frac{1}{k_{N_2H_4} \cdot [N_2H_4] \times S} + \frac{1}{k_{OH^-} \cdot [OH^-] \times S} \quad (4.70)$$

На основі співставлення експериментальних даних з рівн. (4.70) визначені константи швидкостей елементарних реакцій (4.53) – (4.55), які становлять  $k_{Ag} = 600 \pm 1000 \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $k_{N_2H_4} = 13 \pm 2 \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $k_{OH^-} = 1,0 \pm 0,3 \text{ м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

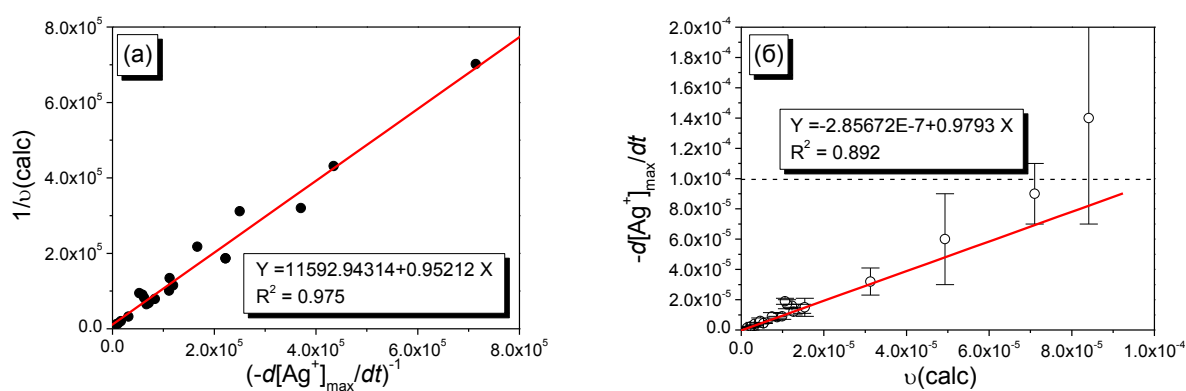


Рис. 4.20. Співставлення експериментальних даних з розрахованими за рівнянням (4.70)

Як видно з рис. 4.20, розраховані та експериментальні значення максимальних швидкостей реакції добре узгоджуються між собою у всьому дослідженому діапазоні концентрацій вихідних реагентів.

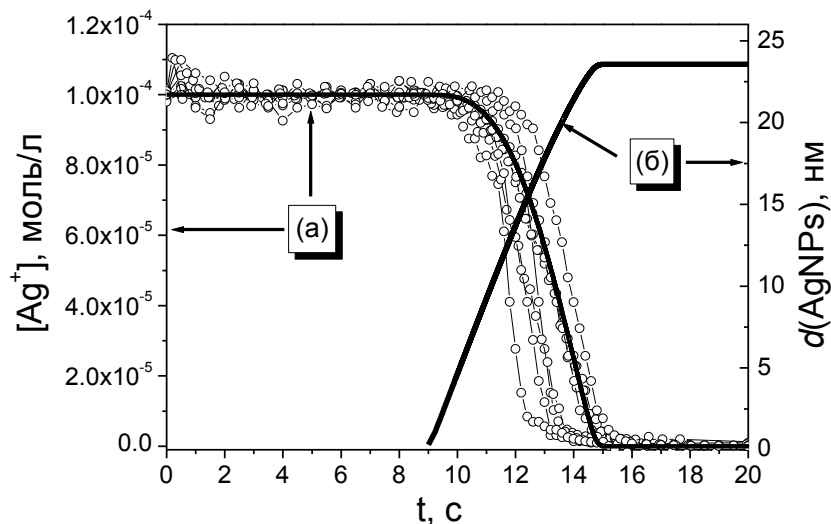


Рис. 4.21. Кінетичні криві (а) відновлення іонів срібла гідрaziном ( $[Ag^+]_0 = 1 \times 10^{-4}$  моль/л;  $[OH^-]_0 = 3 \times 10^{-4}$  моль/л;  $[N_2H_4]_0 = 7,5 \times 10^{-5}$  моль/л), точки – експериментальні дані, лінії – розраховані за рівн. (4.70) та зміна діаметру AgNPs (б) на стадії їх росту

На користь запропонованій моделі свідчить також добре узгодження між розрахованою кінетичною кривою відновлення іонів срібла та експериментальними даними (рис. 4.21).

#### 4.3 Висновки до Розділу 4

На основі проведеного теоретичного аналізу термодинаміки та кінетики формування наночастинок металів в розчинах за умов їх гомогенної нуклеації можна зробити наступні висновки.

I) Аналіз термодинаміки процесу зародження нової фази з використанням основних постулатів класичної теорії нуклеації дозволяє розрахувати значення критичного радіусу та поверхневого натягу зародка MNPs. Водночас, квантово-хімічне моделювання термодинаміки елементарних стадій реакції відновлення срібла гідрaziном вказує на те, що поетапне приєднання іона срібла до

незарядженого поліатомного кластеру з наступним відновленням утвореного поліатомного катіона є більш ймовірним шляхом перебігу процесу формування зародка порівняно з асоціацією атомів. Тобто, проміжними асоціатами при формуванні критичного зародка за класичною схемою Сціларда-Фаркаша [196-199] ( $A_1 + A_1 \Leftrightarrow A_2$ ;  $A_2 + A_1 \Leftrightarrow A_3$ ;  $A_{n-1} + A_1 \Leftrightarrow A_n$ ) можна вважати заряджені поліатомні кластери  $M_x^{y+}$ . Додатковим підтвердженням такого припущення можуть слугувати результати квантово-хімічного аналізу шляхів мінімальних енергій елементарних стадій асоціації атома (чи іона) срібла та  $Ag_n^0$ . Показано, що перехідний стан може бути виявлений лише для реакцій асоціації частинок з однаковою мультиплетністю (наприклад два атоми срібла чи  $Ag^0 + Ag_3^0$ ), а для реакцій асоціації поліатомних кластерів та іона  $Ag^+$  енергія активації є нульовою.

II) На основі формального аналізу кінетики формування AgNPs показано, що ріст наночастинок металів в розчинах є не дифузійно-контрольованим процесом приєднання атомів до зростаючої частинки, а автокаталітичним процесом відновлення іонів металу на її поверхні.

III) На основі схеми **FW-2** запропонована кінетична модель формування наночастинок металів в розчинах за умов їх гомогенної нуклеації та виведені рівняння для розрахунку концентрації та розміру утворюваних наночастинок, а також розрахований діапазон значень кількості атомів в критичному зародкові ( $n$ ) для AgNPs та IrNPs. Отримані значення  $n$  добре узгоджуються з результатами аналізу термодинаміки формування MNPs і дають змогу припустити, що критичним зародком при формуванні наночастинок срібла і міді є кластер, який складається з 13 атомів. Аналіз кінетичної моделі формування MNPs за умов їх гомогенної нуклеації з високою імовірністю вказує на те, що спостережувана константа швидкості нуклеації  $k_{1,obs}$  в схемі **FW-2** характеризує процес хімічного відновлення іонів металів в розчинах.

IV) Детальний аналіз кінетичних закономірностей відновлення  $Ag^+$  гідрозином в лужних водних розчинах дозволив запропонувати механізм росту

AgNPs та розрахувати константи швидкостей елементарних стадій процесу. Встановлено, що лімітуючою стадією автокаталітичного росту AgNPs є відновлення комплексу  $[\text{Ag}(\text{N}_2\text{H}_4)]^+$  на поверхні частинки за присутності гідроксид-іонів ( $k_{\text{OH}} = 1,0 \text{ м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ ). Водночас, константа швидкості взаємодії  $\text{Ag}^+$  зі зростаючою частинкою є майже на три порядки вищою ( $k_{\text{Ag}} = 600 \text{ м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ ). Таке співвідношення між константами швидкостей реакцій додатково (хоч і непрямо) підтверджує припущення про формування критичного зародку шляхом приєднання іона металу до незарядженого кластеру (див. вище, № 1).

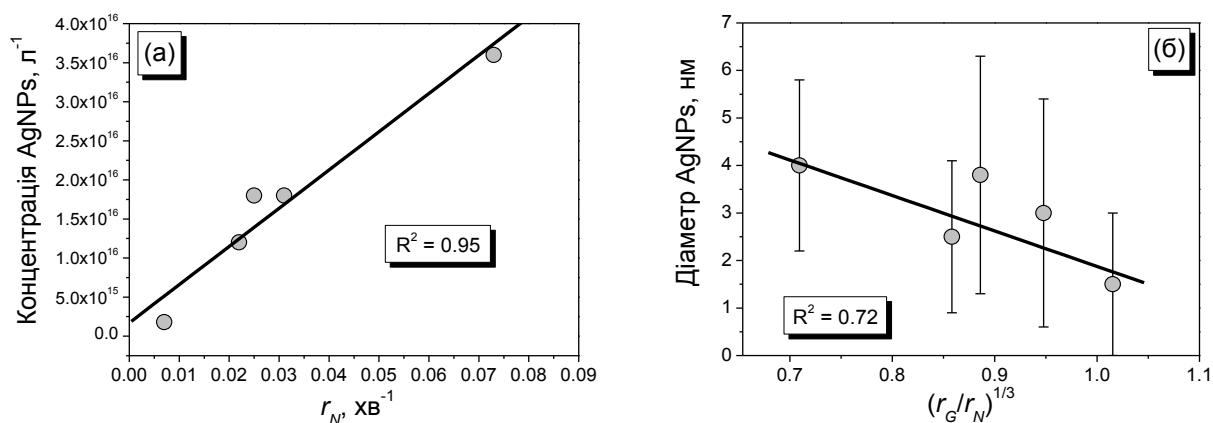


Рис. 4.22. Залежність концентрації утворених AgNPs від швидкості ( $r_N$ ) нуклеації (а) та діаметру отриманих частинок від співвідношення швидкостей росту і нуклеації ( $r_G/r_N$ ) AgNPs

V) Додатково варто звернути увагу на окремі цікаві кореляції. В роботі [459] досліджена кінетика формування AgNPs у водних розчинах поліакрилату електрохімічним методом. Такий спосіб синтезу забезпечує стабільну концентрацію прекурсору в розчині протягом всього процесу і, відповідно, стабільні швидкості нуклеації та росту AgNPs. Водночас, незважаючи на кардинальну різницю між способами отримання AgNPs, представлених в даному Розділі і [459], виявлено, що отримані результати задовільно корелюють із запропонованою кінетичною моделлю формування MNPs. Зокрема, зважаючи на міркування, наведені в Розділі 4.2.3.1, а також стабільність концентрації прекурсору, концентрація зародків (і, відповідно,

утворених AgNPs) буде пропорційна швидкості їх зародження, що добре ілюструється рис. 4.22 (а).

Водночас, згідно з рівн. (4.45), діаметр утворених AgNPs головно визначається співвідношенням констант швидкостей зародження та росту в степені  $1/3$  і, як видно з рис. 4.22 (б), схожа кореляція притаманна і для випадку електрохімічного методу синтезу наночастинок срібла.



## РОЗДІЛ 5 СИНТЕЗ НАНОЧАСТИНОК МЕТАЛІВ В РОЗЧИНАХ ЗА УМОВ ГЕТЕРОГЕННОЇ НУКЛЕАЦІЇ

Як вказувалося в Розділі 1, одним з недоліків методів отримання наночастинок металів за умов їх гомогенної нуклеації є низький вихід цільового продукту, що значно ускладнює виділення і очистку наночастинок для їх подальшого використання. Тому для отримання великих кількостей цільового продукту використовують методи синтезу наночастинок металів за умов їх гетерогенної нуклеації. Такі методи можна розділити за природою наявних в системі гетерогенностей, якими можуть бути як нерозчинні сполуки металів-прекурсорів, так і додатково внесені в систему центри кристалізації. В літературі досить широко описані способи отримання нанопорошків металів відновленням розчинних чи нерозчинних прекурсорів в гетерогенних системах. Однак, зважаючи на високу швидкість перебігу таких процесів, а також труднощі моніторингу зміни концентрацій реагентів в таких системах, кінетичні закономірності формування MNPs за умов їх гетерогенної нуклеації вивчені недостатньо. Тому метою даного розділу було на прикладі формування AgNPs і NiNPs в гетерогенних системах дослідити кінетику таких процесів і встановити закономірності синтезу наночастинок металів за умов їх гетерогенної нуклеації.

### 5.1 Синтез AgNPs в гетерогенних системах

#### 5.1.1 Синтез AgNPs за присутності центрів кристалізації [460]

AgNPs синтезували у водному середовищі за реакцією відновлення нітрату срібла гіdraзином в присутності цитрату натрію як стабілізатора та за присутності додатково введених в систему центрів нуклеації (*seed-mediated synthesis*). Центрами кристалізації (ЦКр) був золь срібла з середнім діаметром

частинок  $15 \pm 4$  нм (рис. 5.1), отриманий за методикою, описаною в Розділі 3.2 за наступних вихідних концентрацій реагентів:  $[\text{AgNO}_3]_0 = 5 \times 10^{-4}$  моль/л,  $[\text{N}_2\text{H}_4]_0 = 2 \times 10^{-4}$  моль/л,  $[\text{NaOH}]_0 = 7,5 \times 10^{-4}$  моль/л,  $[\text{Na}_3\text{Cit}]_0 = 1 \times 10^{-4}$  моль/л. Концентрацію ЦКр розраховували за рівнянням (3.6):

$$N = \frac{P[\text{AgNO}_3]_0 A(\text{Ag})}{\int_0^{\infty} f(x) \cdot \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot x^3 \cdot \rho_{\text{Ag}} \cdot dx} \quad (3.6)$$

Визначену кількість золю ЦКр вносили в реакційну суміш безпосередньо перед додаванням розчину гідрозину.

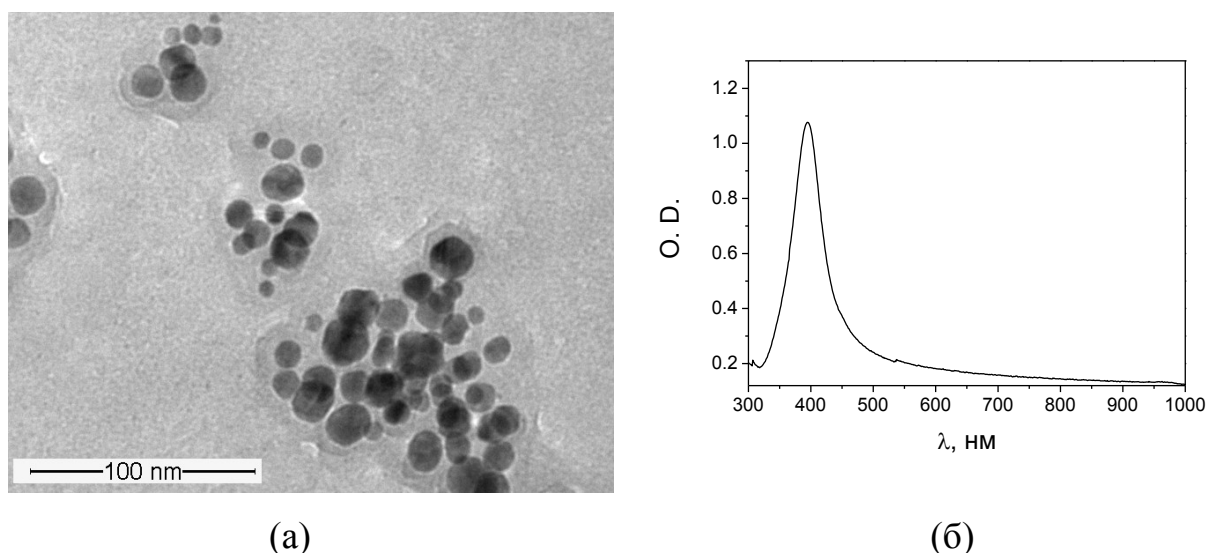


Рис. 5.1. ТЕМ-зображення (а) та спектр поглинання (б) розчину ЦКр

#### 5.1.1.1 Кінетичні закономірності формування AgNPs в присутності ЦКр

Досліджений вплив концентрації ЦКр (у всіх випадках початкова концентрація  $\text{AgNO}_3$  становила  $1 \times 10^{-4}$  моль/л) та початкової концентрації  $\text{AgNO}_3$  (у всіх випадках початкова концентрація ЦКр становила  $6 \times 10^{12}$  л $^{-1}$ ) на кінетику відновлення іонів  $\text{Ag}^+$  гідрозинном. Встановлено (рис. 5.2), що за присутності в реакційній системі зародків нової фази тривалість індукційного періоду реакції відновлення  $\text{Ag}^+$  гідрозинном знижується на порядок і зменшується з ростом концентрації ЦКр. Водночас, тривалість індукційного

періоду практично не залежить від початкової концентрації  $\text{AgNO}_3$ , що, імовірно, свідчить про відсутність гомогенної нуклеації AgNPs.

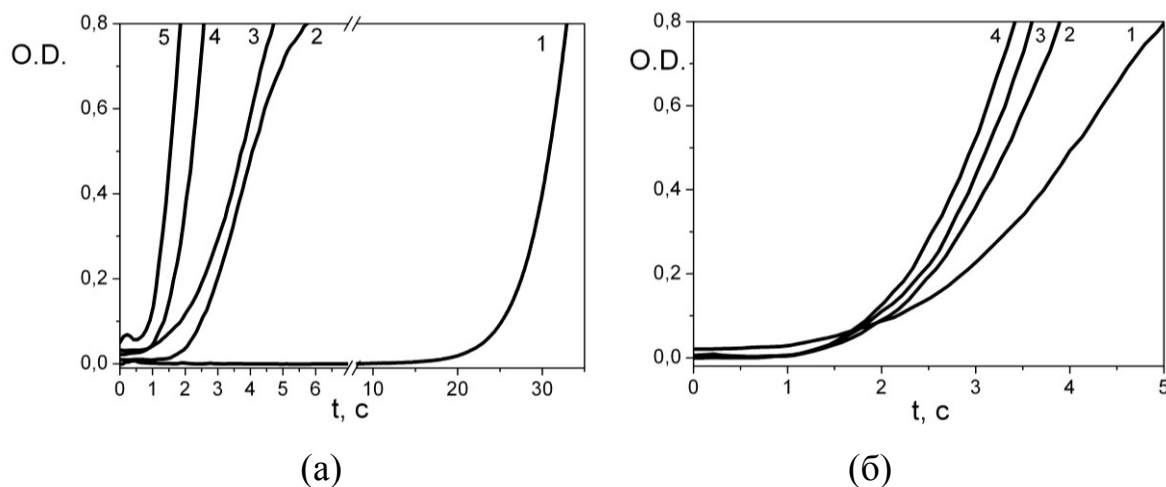
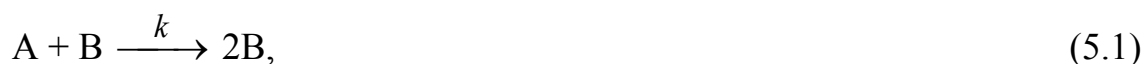


Рис. 5.2. Зміна оптичної густини (O.D.) золів срібла з часом при різних концентраціях зародків кристалізації (а, 1 – 0, 2 –  $2 \times 10^{12}$ , 3 –  $5 \times 10^{12}$ , 4 –  $1 \times 10^{13}$ , 5 –  $2 \times 10^{13}$  л<sup>-1</sup>) і різних початкових концентраціях  $\text{AgNO}_3$  (б, –  $1 \times 10^{-4}$ , 2 –  $1,5 \times 10^{-4}$ , 3 –  $2 \times 10^{-4}$ , 4 –  $2,5 \times 10^{-4}$  моль/л)

Таким чином, для опису кінетики відновлення  $\text{Ag}^+$  гідрaziном за присутності ЦКр можна використати рівняння автокаталітичного процесу [248]:



де  $A = \text{Ag}^+$ ,  $B = \text{Ag}^0$ .

Відповідно, швидкість зміни концентрації  $\text{Ag}^+$  можна описати виразом:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \cdot [A] \cdot [B] \quad (5.2)$$

Зважаючи на те, що на початку процесу в системі присутня деяка кількість зародків  $[B]_0$ , концентрацію B можна записати як

$$[B] = [A]_0 - [A] + [B]_0 \quad (5.3)$$

При підстановці (5.3) в (5.2) та інтегруванні в межах  $(0, t)$  і  $([A]_0, 0)$ , отримаємо вираз для обчислення концентрації А:

$$[A] = \frac{[A]_0 + [B]_0}{1 + \frac{[B]_0}{[A]_0} \exp[-k \cdot ([A]_0 + [B]_0) \cdot t]} \quad (5.4)$$

З врахуванням того, що  $[A]_0 \gg [B]_0$ , вираз (5) можна легко лінеаризувати:

$$\ln \frac{a}{1-a} = k[A]_0 t - \ln \left( \frac{[A]_0}{[B]_0} \right), \quad (5.5)$$

де  $a$  – конверсія іонів срібла.

Слід зазначити, що в досліджених системах максимум поглинання робочого розчину досить помітно зміщується в довгохвильову область, тому для розрахунку ефективних констант швидкостей росту AgNPs використані початкові ділянки кінетичних кривих. Кінетичні криві відновлення іонів  $\text{Ag}^+$  гідрaziном при різних концентраціях зародків кристалізації в координатах рівняння (5.5) наведені на рис. 5.3.

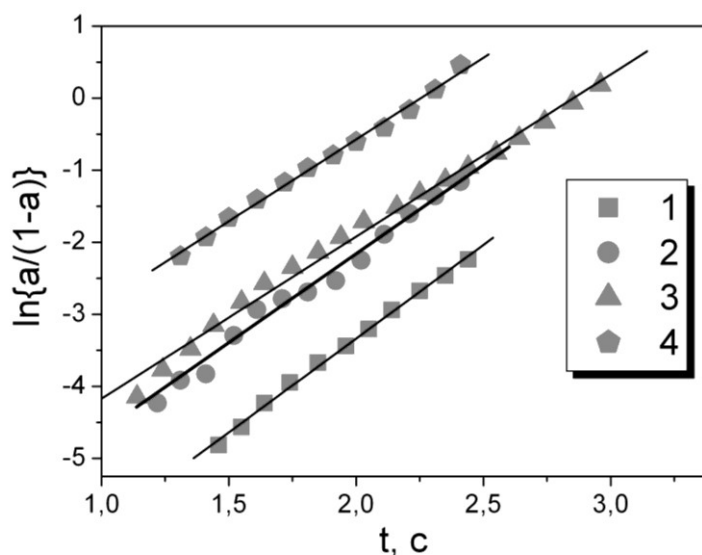


Рис. 5.3. Лінійні анаморфози кінетичних кривих відновлення іонів  $\text{Ag}^+$  гідрaziном при різних концентраціях ЦКр. 1 –  $2 \times 10^{12}$ , 2 –  $5 \times 10^{12}$ , 3 –  $1 \times 10^{13}$ , 4 –  $2 \times 10^{13} \text{ л}^{-1}$ .

Розраховані за кінетичними кривими з використанням методу найменших квадратів значення  $[B]_0$  і  $k$  наведені в табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Розраховані значення кінетичних параметрів відновлення іонів  $Ag^+$  гідрaziном за присутності срібних зародків нуклеації

$[Ag^+]_0 \times 10^4$ , моль/л	$[ЦКр] \times 10^{-12}$ , л <sup>-1</sup>	$[B]_0 \times 10^7$ , моль/л	$[Ag]_s \times 10^7$ , моль/л	$k \times 10^{-4}$ , л·моль <sup>-1</sup> с <sup>-1</sup>
1	—	—	—	0,35 [450]
1	2	0,2	0,5	2,6
1	5	0,7	1,1	2,5
1	10	1,7	2,3	2,2
1	20	6,1	4,6	2,3
1,5	5	1,1	1,1	1,8
2	5	1,3	1,1	1,4
2,5	5	3,1	1,1	1,1

Значення  $[B]_0$  доцільно порівняти з вихідною концентрацією ЦКр. Однак, необхідно відмітити, що каталізатором процесу відновлення  $Ag^+$  гідрaziном є поверхневі атоми зародків. Згідно з [435] частка поверхневих атомів в наночастинках срібла з середнім діаметром 15 нм становить 0,11. В табл. 5.1 наведені розраховані значення концентрації поверхневих атомів срібла  $[Ag]_s$  попередньо внесених в реакційну суміш ЦКр. Як видно з наведених в табл. 5.1 даних, значення  $[B]_0$  і  $[Ag]_s$  досить добре узгоджуються між собою, що вказує на адекватність запропонованого рівняння (5.5) для опису кінетики росту AgNPs за присутності зародків нуклеації. Водночас, дещо вище значення  $[B]_0$  для вихідної концентрації  $Ag^+$   $2,5 \times 10^{-4}$  моль/л імовірно свідчить про те, що із збільшенням концентрації прекурсору в системі відбувається також і гомогенна нуклеація наночастинок срібла.

### 5.1.1.2 Оптичні властивості AgNPs

Для визначення середнього діаметру отриманих AgNPs досліджені спектри ППР отриманих золів (рис. 5.4).

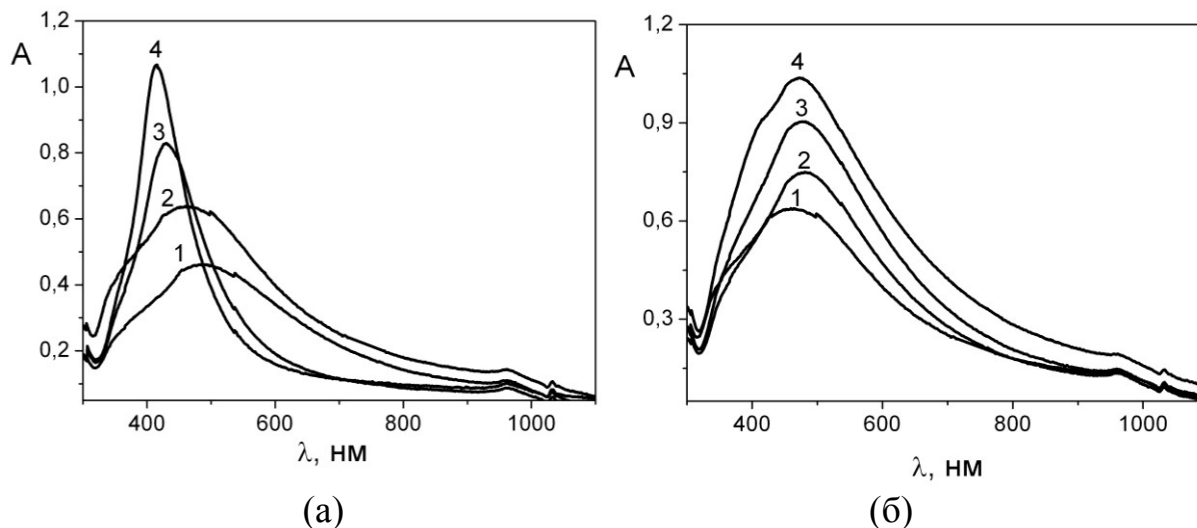


Рис. 5.4. Спектри ППР золів срібла, отриманих при різних початкових концентраціях зародків кристалізації (а, 1 –  $2 \times 10^{12}$ , 2 –  $5 \times 10^{12}$ , 3 –  $1 \times 10^{13}$ , 4 –  $2 \times 10^{13}$  л $^{-1}$ ) і різних початкових концентраціях  $\text{AgNO}_3$  (б, 1 –  $1 \times 10^{-4}$ , 2 –  $1,5 \times 10^{-4}$ , 3 –  $2 \times 10^{-4}$ , 4 –  $2,5 \times 10^{-4}$  моль/л)

Розраховані за значенням довжини хвилі в максимумі ППР, а також за рівнянням (5.6) теоретично очікувані значення середнього діаметру ( $d_{\text{exp}}$  і  $d_{\text{theor}}$  відповідно) отриманих AgNPs наведені в табл. 5.2.

$$d_{\text{theor}} = d(\text{ЦКр}) \left( \frac{[\text{Ag}^+]_0}{[\text{Ag}]_{\text{ЦКр}}^0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (5.6)$$

Тут  $d(\text{ЦКр})$  і  $[\text{Ag}]_{\text{ЦКр}}^0$  – діаметр і концентрація (в одиницях моль/л) центрів кристалізації відповідно.

За рівнянням (3.6) розраховані значення концентрації наночастинок срібла ( $[\text{AgNPs}]$ ) в отриманих золях, які також наведені в табл. 5.2. Як видно з наведених в табл. 5.2 даних, значення  $d_{\text{exp}}$  і  $d_{\text{theor}}$  та  $[\text{ЦКр}]$  і  $[\text{AgNPs}]$  є досить близькими, що вказує на можливість контролювання розміру отримуваних наночастинок срібла за допомогою підбору вихідних концентрацій  $\text{AgNO}_3$  і центрів нуклеації. Окремі розбіжності між значеннями  $[\text{ЦКр}]$  та  $[\text{AgNPs}]$

імовірно можна пояснити похибкою при розрахунку середнього діаметру отриманих наночастинок срібла, яка, згідно з [313], становить близько 5 %. Відповідно, оскільки  $[AgNPs] \sim d^3$ , відносна похибка при розрахунку концентрації отриманих наночастинок срібла становить близько 30 %.

Таблиця 5.2

Значення середнього діаметру і концентрації синтезованих за присутності зародків нуклеації AgNPs.

$[Ag^+]_0 \times 10^4$ , моль/л	$[ЦКр] \times 10^{-12}$ , л <sup>-1</sup>	$[AgNPs] \times 10^{-12}$ , л <sup>-1</sup>	$d_{\text{theor}}$ , нм	$d_{\text{exp}}$ , нм
1	2	2	93	100
1	5	4	70	77
1	10	13	54	52
1	20	30	43	40
1,5	5	4	80	90
2	5	5	87	90
2,5	5	8	93	85

Таким чином, зважаючи на отримані результати, можна вважати досліджений метод досить прогнозованим та придатним для отримання концентрованих золів AgNPs з наперед заданими властивостями.

### 5.1.2 Синтез та властивості AgNPs, стабілізованих РБК [461]

Оскільки AgNPs, стабілізовані поверхнево-активними речовинами природного походження часто використовуються як бактерицидні препарати широкого спектра дії, апробована методика «зеленого» синтезу наночастинок срібла в розчинах рамноліпідного біокомплексу (РБК, див. Розділ 2.1). AgNPs отримували відновленням  $AgNO_3$  РБК при 70 °С та рН середовища 8.2. Кінетику реакції вивчали за методом спектроскопії в УФ-видимому діапазоні.

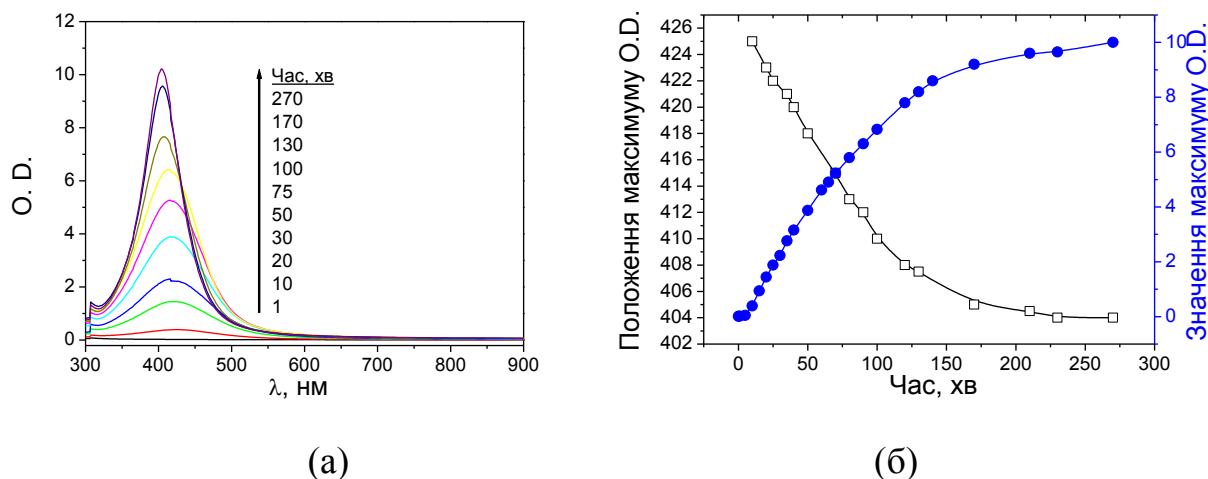


Рис. 5.5. Еволюція спектрів поглинання розчину срібла впродовж синтезу (а), а також залежності положення максимуму ППР (квадрати) і максимуму оптичної густини (кола) від часу синтезу (б)

Встановлено (рис. 5.5), що реакція відбувається без індукційного періоду, що вказує на гетерогенну природу зародження нової фази, яка може бути зумовленою взаємодією  $\text{Ag}^+$  з кислотними групами РБК та подальшим формуванням полімерних клубків, які насичені іонами срібла. Таке припущення підтверджується зміщенням смуги поглинання розчинів срібла в короткохвильову область під час синтезу  $\text{AgNPs}$ , яке викликане сильною взаємодією поверхневих атомів наночастинок срібла з кислотними групами РБК та зменшенням інтенсивності такої взаємодії зі зростанням частинок завдяки зниженню частки поверхневих атомів срібла.

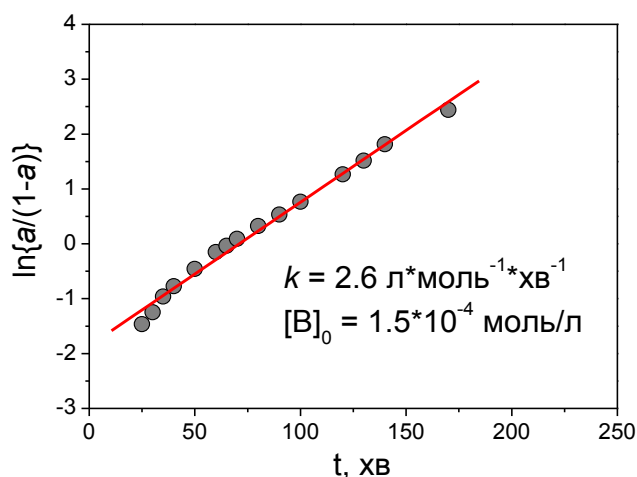


Рис. 5.6. Лінійна анаморфоза кінетичної кривої формування  $\text{AgNPs}$



Тому, зважаючи на гетерогенну природу зародження нової фази, для опису кінетики процесу використане рівняння (5.5). За лінійною анаморфозою кінетичної кривої (рис. 5.6) розраховані значення параметру  $[B]_0$  та константи швидкості росту AgNPs, які становлять  $1,5 \times 10^{-4}$  моль/л та 2,6 л/моль/хв відповідно.

Отримані AgNPs досліджені з використанням TEM (рис. 5.7 а, б). Встановлено, що отриманий золь складається переважно з малих наночастинок срібла розміром 3,6 нм.

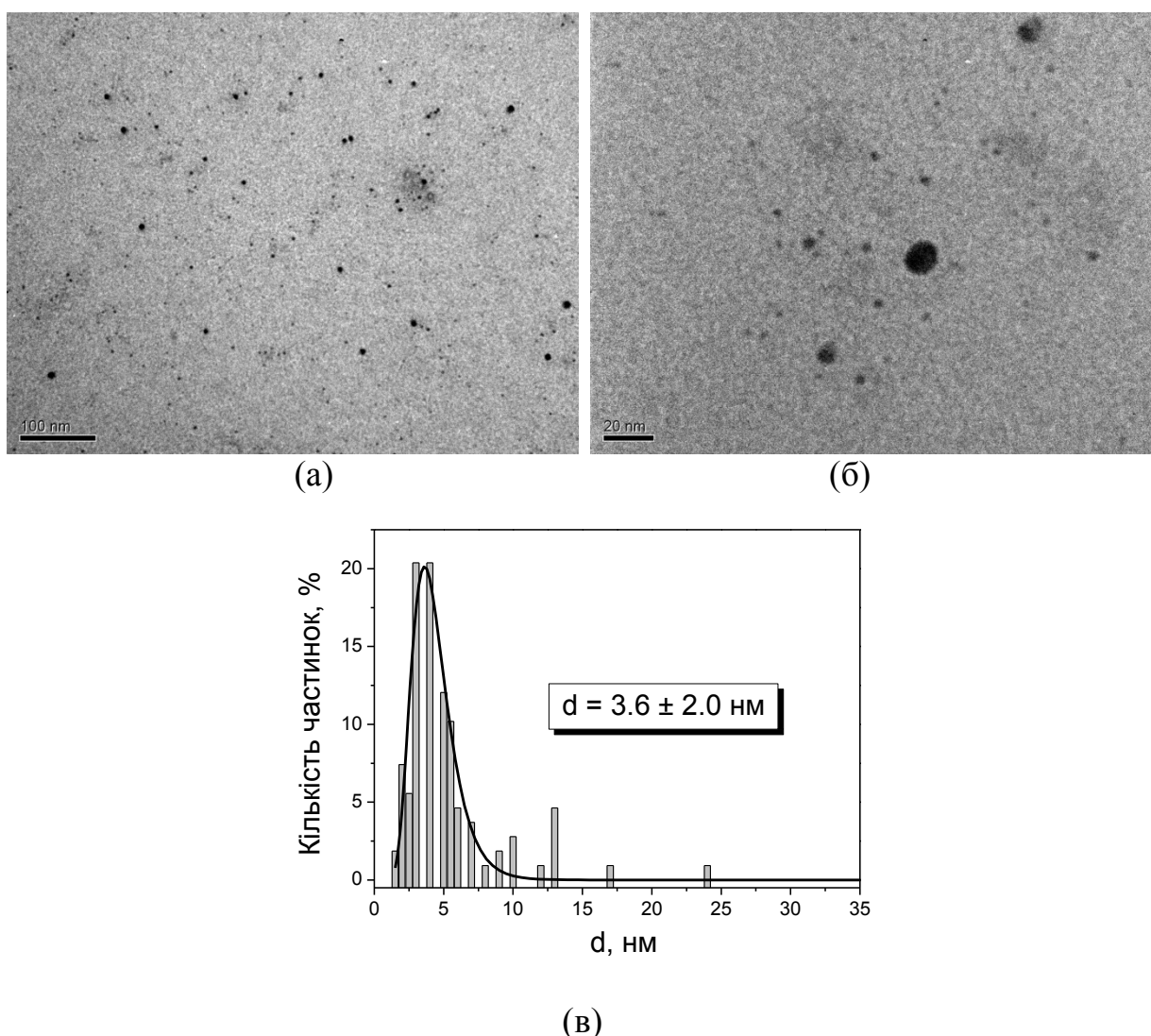


Рис. 5.7 TEM-зображення (а, б) та гістограма розподілу за розмірами AgNPs, стабілізованих РБК (в)

Водночас, розподіл AgNPs за розміром описується лог-нормальною функцією (рис. 5.7 в), що, ймовірно, викликано гетерогенною природою зародження нової фази.

Зважаючи на результати TEM досліджень, можна вважати, що переважна більшість отриманих AgNPs складається з приблизно 1000 атомів срібла [435]. Водночас, зважаючи на малий розмір отримуваних AgNPs – 3,6 нм – можна припустити, що коагуляція частинок підчас синтезу не відбувається. Таке припущення в поєднанні з кінетичними дослідженнями дає змогу розрахувати кількість атомів (іонів) срібла ( $n$ ) в зародках за рівнянням:

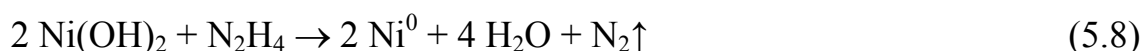
$$n = \frac{[B]_0}{[Ag^+]_0} \times 1000 \quad (5.7)$$

Розраховане за рівнянням (5.7) значення  $n$  є рівним 150, тобто можна припустити, що полімерний клубок РБК, який відіграє роль гетерогенного центра зародження нової фази, насичений 150-ма іонами срібла.

## 5.2 Синтез NiNPs відновленням Ni(OH)<sub>2</sub> гідрaziном [462, 463]

### 5.2.1 Вплив умов синтезу на властивості отримуваних NiNPs

NiNPs синтезували за реакцією (5.8) [429] відновленням свіжо приготовленого гідроксиду нікелю надлишком гідразину в середовищі вода / етиленгліколь.



З метою оптимізації способу отримання нанопорошків нікелю досліджений вплив умов синтезу (концентрація гідроксиду нікелю, температура та склад розчинника) на властивості отримуваних NiNPs.

*Вплив початкової концентрації гідроксиду нікелю і температури*

Синтез NiNPs проводили в середовищі вода/етиленгліколь за їх об'ємного співвідношення 44/56. Загальний об'єм реакційної суміші (пульпи Ni(OH)<sub>2</sub>) становив 45 мл, об'єм додаваного гідрозину гідрату – 12.5 мл.

Слід зазначити, що реакція відновлення Ni(OH)<sub>2</sub> гідрозином відбувається з помітним індукційним періодом. Однак, через високу швидкість процесу (загальна тривалість реакції становила 15 – 40 секунд), а також надзвичайно інтенсивне виділення газу, спостереження за кінетикою реакції є ускладненим. Тому в даному розділі ми обмежилися візуальними спостереженнями за перебігом процесу для напівкваліфікованої оцінки кінетичних параметрів формування NiNPs. За тривалість індукційного періоду ( $t_{ind}$ ) приймали час від додавання гідрозину до початку зміни кольору реакційної суміші, а за тривалість перебігу реакції – час від закінчення індукційного періоду до завершення інтенсивного виділення газу ( $t_{fin}-t_{ind}$ ). Виявлено, що за досліджених умов  $t_{ind}$  і  $t_{fin}$  незначно змінюються зі зміною вихідної концентрації Ni(OH)<sub>2</sub>, однак досить суттєво залежать від температури (табл. 5.3, рис. 5.9).

Таблиця 5.3

Тривалість індукційного періоду ( $t_{ind}$ ) та загальна тривалість реакції ( $t_{fin}$ ), а також діаметр ( $d$ ) і розмір кристалітів ( $L$ ) NiNPs, отриманих за різних умов

C(Ni(OH) <sub>2</sub> ), моль/л	t, °C	$t_{ind}$ , с	$t_{fin}$ , с	$d$ , нм	$L$ , нм
0,139	70	12±3	17±4	120±25	13,8
0,278	70	11±2	15±3	120±35	12,2
0,555	70	11±4	14±4	140±40	12,8
0,555	50	70±8	90±8	170±70	10,0
0,555	90	6±2	8±2	130±40	12,9

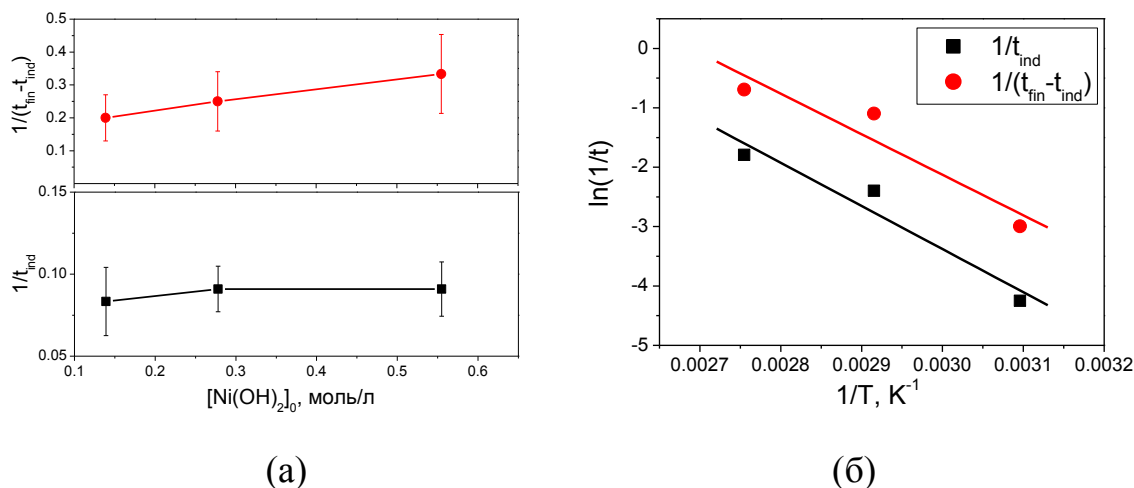


Рис. 5.9. Залежності швидкостей нуклеації і росту NiNPs від вихідної концентрації  $\text{Ni(OH)}_2$  (а) і температури (б)

За значеннями  $1/t_{\text{ind}}$  та  $1/(t_{\text{fin}} - t_{\text{ind}})$  оцінені енергії активації зародження і росту NiNPs, які є практично однакові і рівні  $60 \pm 18$  і  $57 \pm 19$  кДж/моль відповідно (рис. 5.9, б). Такі значення енергій активації вказують на те, що процес формування NiNPs лімітується перебігом хімічних перетворень, а не дифузійними процесами. Додатково необхідно відмітити, що енергія активації процесу зародження NiNPs в гетерогенній системі є значно нижчою, ніж  $E_a$  за умов гомогенної нуклеації (Розділ 3.5.3), що, ймовірно, може вказувати на участь поверхні частинок золю  $\text{Ni(OH)}_2$  в процесі зародження NiNPs, однак більш детально кінетичні закономірності формування NiNPs будуть розглянуті нижче.

З використанням SEM та XRD досліджені розмір та склад отриманих NiNPs (Рис. 5.10, Додаток Д, рис. Д.1– Д.3). На основі аналізу SEM-зображень і X-променевих дифрактограм отриманих NiNPs встановлено, що практично у всіх випадках отримані NiNPs є кулеподібної форми, середній діаметр яких становить 120 – 140 нм і які складаються з кристалітів розміром 10 – 14 нм (розраховані за рівнянням Шерера за значенням ширини рефлексу 111 на половині його висоти).

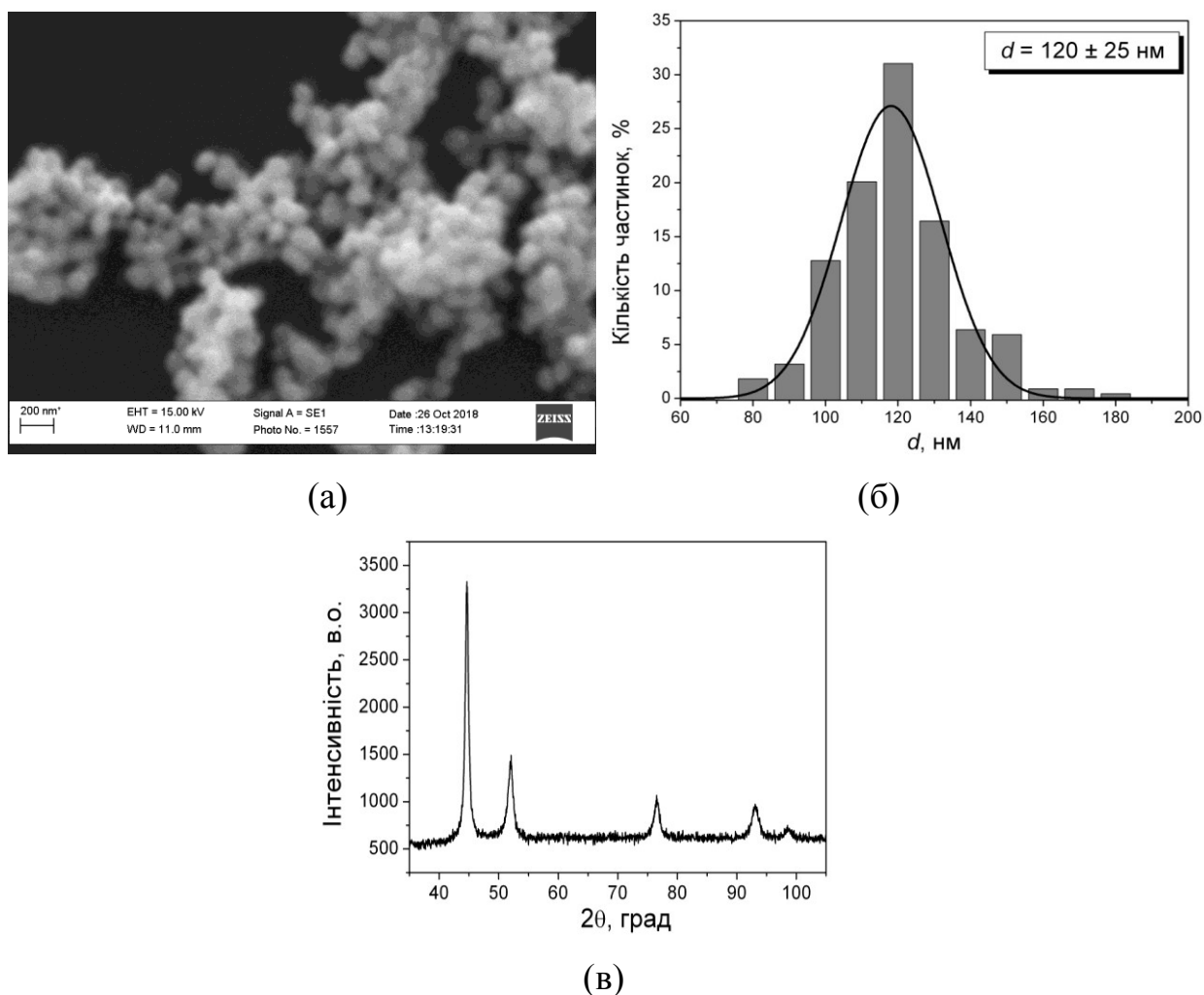


Рис. 5.10. SEM-зображення (а), розподіл за розмірами (б) та X-променева дифрактограма NiNPs (в), отриманих при 70 °С за вихідної концентрації  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  0,139 моль/л

Водночас, незначна полідисперсність частинок (табл. 5.3) вказує на складний механізм їх формування, який не може бути пояснений лише коагуляцією малих нанокристалів нікелю.

*Вплив складу розчинника на швидкість відновлення гідроксиду нікелю гідразином і на властивості отримуваних NiNPs*

Як видно з наведених в табл. 5.3 даних, зміна концентрації прекурсорів і температури реакційного середовища незначно впливає на характеристики отримуваних NiNPs. Тому досліджений вплив розчинника, а саме

співвідношення «вода / етиленгліколь», на особливості формування та розмір частинок отримуваних NiNPs.

NiNPs отримували при 70 °C в діапазоні концентрацій ЕГ 0 – 89 % об. за вихідної концентрації гідроксиду нікелю 0,555 моль/л. Виявлено, що швидкість зародження і росту NiNPs зростають зі збільшенням концентрації ЕГ в реакційній суміші (рис. 5.11).

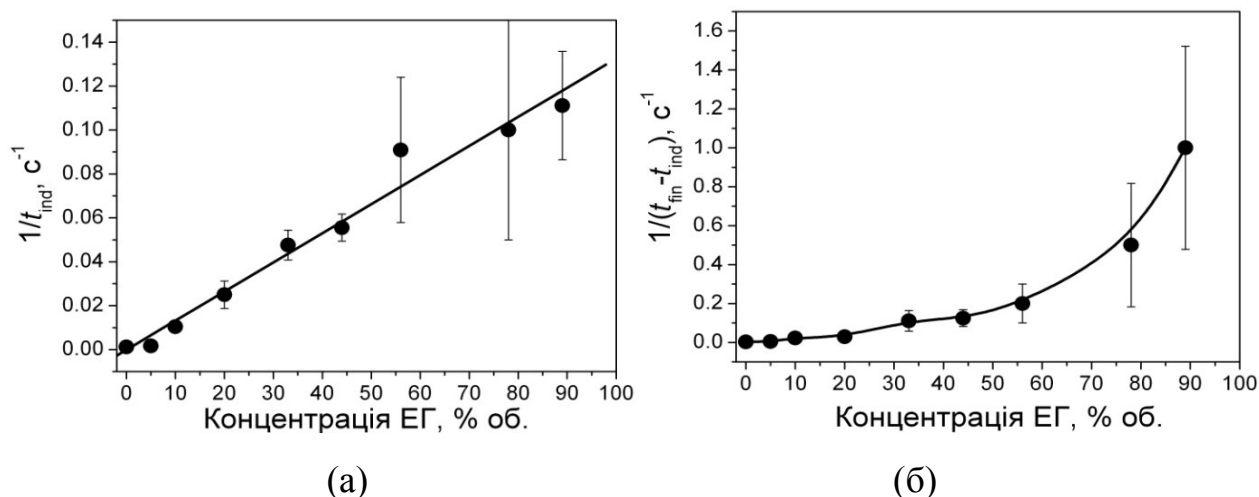


Рис. 5.11. Залежності швидкостей нуклеації (а) і росту NiNPs (б) від концентрації ЕГ

На основі отриманих SEM-зображень (рис. 5.12, Додаток Д, рис. Д.4, Д.5) розраховані середній діаметр та полідисперсність частинок в отриманих NiNPs (табл. 5.4).

Як видно з наведених на рис. 5.12 SEM-зображень, NiNPs також є кулеподібними, при чому середній діаметр і полідисперсність частинок в діапазоні концентрацій етиленгліколю 33 – 89 % об. практично не змінюється (табл. 5.4). Водночас, спостерігається стрімке зростання розмірів отримуваних частинок нікелю при зменшенні концентрації етиленгліколю від 10 до 5 % об. – за вмісту в реакційній суміші 95 % об. води отримувані частинки є агломератами з середнім діаметром ~500 нм і дуже високою полідисперсністю.

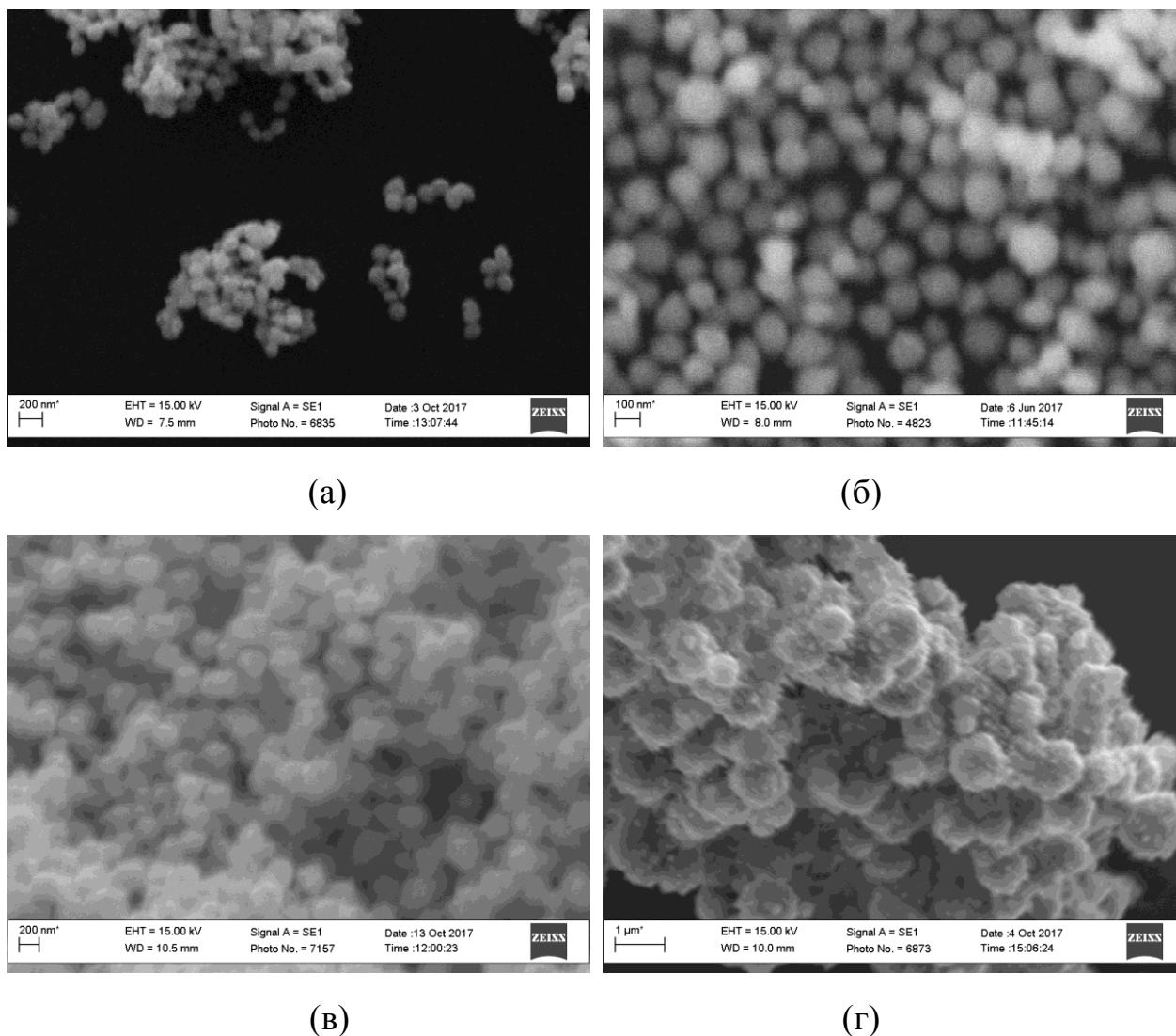


Рис. 5.12. SEM-зображення NiNPs, отриманих за вмісту ЕГ 78 (а); 56 (б); 10 (в); 5 (г) % об.

Отримані зразки досліджені з використанням методу порошкової дифракції. Виявлено, що на дифрактограмах простежується деяке розширення піків за всіх значень  $2\Theta$  для отриманих продуктів з ростом концентрації ЕГ в реакційній суміші (рис. 5.13, Додаток Д рис. Д.6–Д.13). Розраховані за значенням ширини рефлексу 111 розміри кристалітів нікелю наведені в табл. 5.4.

Таблиця 5.4

Тривалість індукційного періоду ( $t_{ind}$ ), та загальна тривалість реакції ( $t_{fin}$ ), а також діаметр ( $d$ ) і розмір кристалітів ( $L$ ) NiNPs, отриманих за різного співвідношення вода/ЕГ

№ п/п	Вода, % об.	ЕГ, % об.	$t_{ind}$ , с	$t_{fin}$ , с	$d$ , нм	$L$ , нм
1	11	89	9±2	10±3	140 ± 50	12,7
2	22	78	10±5	16±4	120 ± 40	13,7
3	44	56	12±4	16±4	140 ± 40	12,8
4	56	44	18±2	26±6	130 ± 50	–
5	67	33	21±3	30±10	140 ± 50	13,3
6	80	20	40±10	74±17	200 ± 70	15,0
7	90	10	96±18	139±38	200 ± 50	16,6
8	95	5	590±70	800±100	50 – 1300	20,0
9	100	0	800±100	1100±300	20 – 1500	19,5

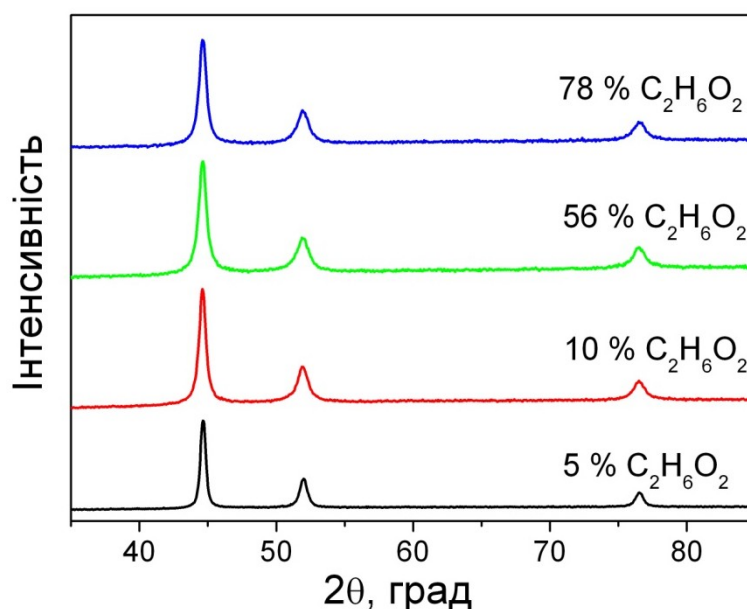


Рис. 5.13. X-променеві дифрактограми NiNPs, отриманих за різного співвідношення вода/ЕГ



Як бачимо з наведених у табл. 5.4 даних, розміри NiNPs і кристалітів нікелю в діапазоні концентрації ЕГ в реакційній суміші від 89 до 33 % об. практично не змінюється і знаходиться в межах 12,7 – 13,7 нм, однак різко зростають при зниженні концентрації ЕГ від 10 до 0 % об.

Окремі зразки NiNPs досліджені з використанням TEM, HRTEM (Рис. 5.14) SAXS (рис. 5.15) та методу низькотемпературної адсорбції газу (рис. 5.16).

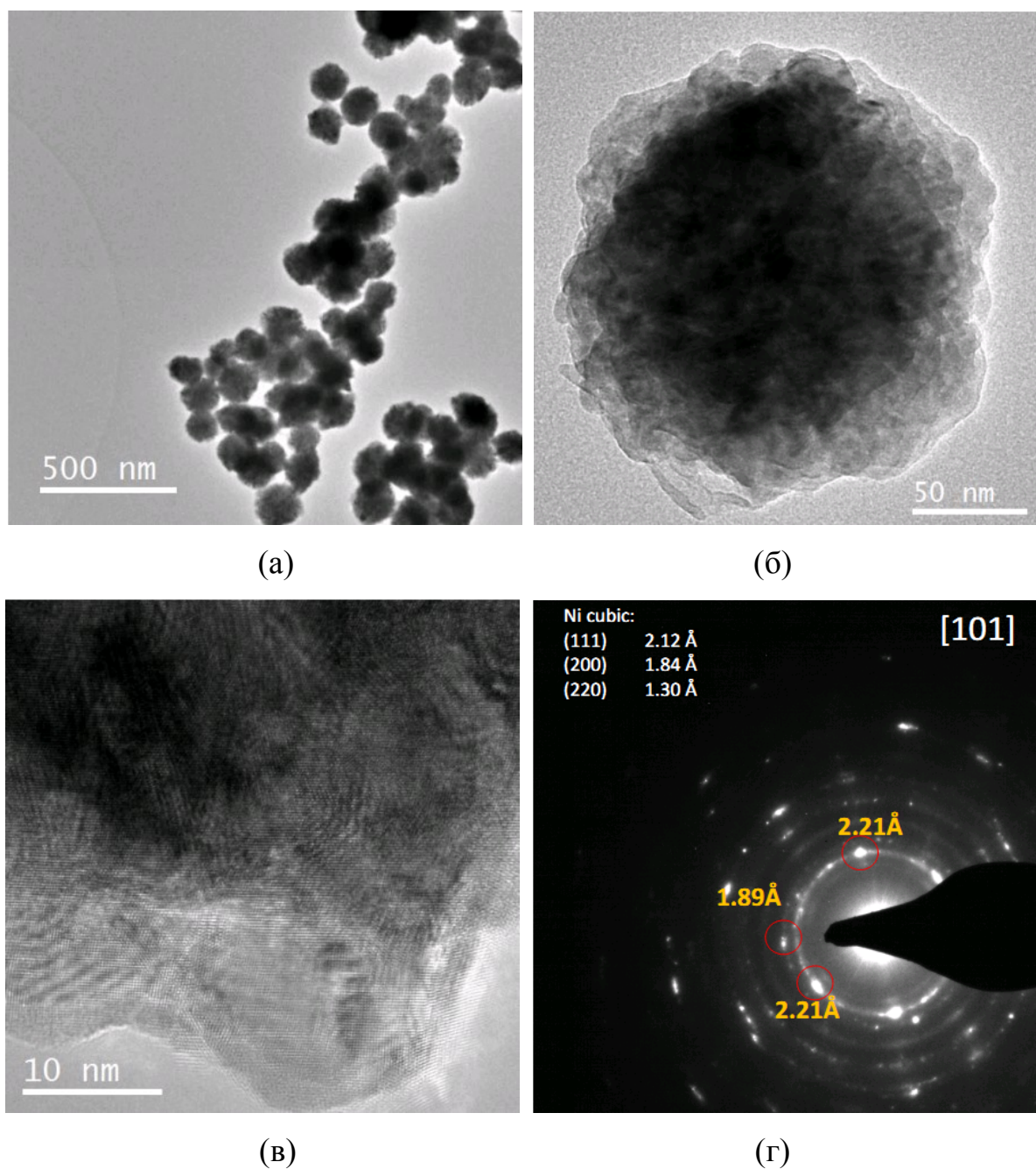


Рис. 5.14. TEM-зображення (а) – (в) NiNPs, отриманих за вмісту етиленгліколю 56 % об. (рядок 3, табл. 5.4) і картина мікродифракції електронів (г) отримана з індивідуальної частинки, зображеної на Рис. 5.14, б

Виявлено, що незважаючи на неправильну форму частинки (рис. 5.14, а – в), вона є монокристалом, про що свідчить чітко виражена картина мікродифракції електронів (рис. 5.14, г).

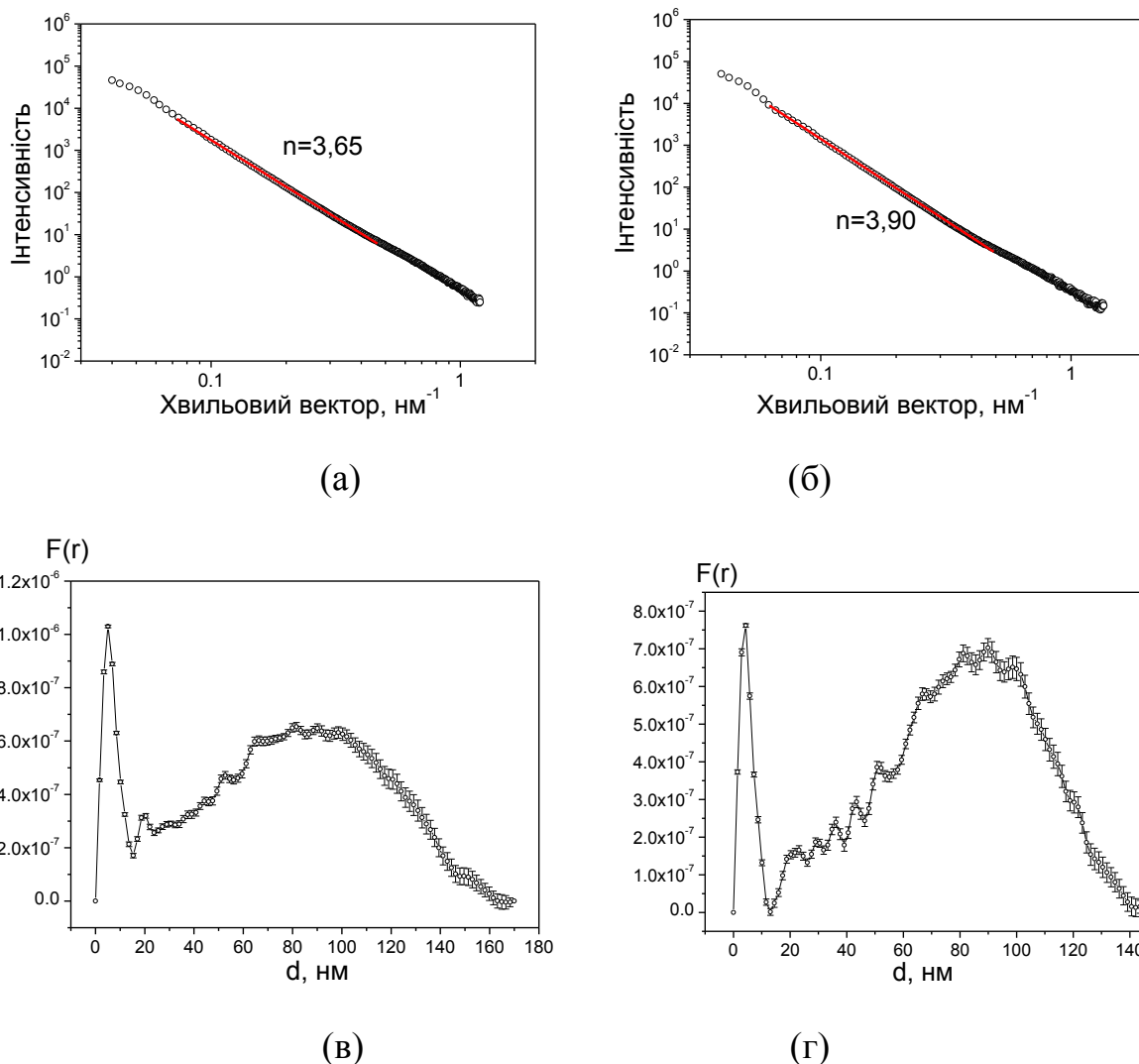


Рис. 5.15. Спектри малокутового розсіяння (а, б) та розраховані функції об'ємного розподілу ( $F(r)$ ) NiNPs (в, г), отриманих за вмісту етиленгліколю 78 (а, в) та 56 (б, г) % об.

Отримані результати SAXS можна інтерпретувати наступним чином.

- На кривих інтенсивності розсіяння зразків (рис. 5.15, а, б) в інтервалі значень хвильового вектора  $0,07-1,0 \text{ nm}^{-1}$ , що відповідає просторовим масштабам від 14 до 90 nm, спостерігається лінійний спад інтенсивності з показниками нахилу  $n=3.65$  і  $n=3.90$ . Оскільки  $n$  змінюється в межах  $3 < n < 4$ , то отримані дані вказують на формування поверхневих

фрактальних агрегатів з негладкою поверхнею поділу, фрактальна розмірність яких рівна  $D = 6 - n$ , тобто 2.35 і 2.10 відповідно. Додатково варто зазначити, що фрактальна розмірність поверхні знижується зі зменшенням вмісту ЕГ в реакційній суміші.

- Розрахунки об'ємних функцій розподілу діаметрів NiNPs (рис. 5.15, в, г) вказує на те, що основним елементом структури фрактальних агрегатів є наночастинки діаметром ( $d_1$ ) 5–8 нм, на присутність яких вказує вузький інтенсивний максимум функції  $F(r)$ . Такі «будівельні блоки» об'єднуються в агрегати, найбільш ймовірний діаметр яких рівний  $\sim 100$  нм.

Однією з основних характеристики наноструктурованих матеріалів є значення їх питомої поверхні ( $S_A$ ), тобто площі поверхні 1 г матеріалу. Такий параметр можна визначити як прямим, так і непрямим методами з використанням методу низькотемпературної адсорбції інертних газів (рис. 5.16) або розрахункового методу за значеннями розміру і полідисперсності частинок нанопорошків. Ми використали обидва ці підходи для опису NiNPs. Таким чином, припускаючи сферичну форму частинок, питому концентрацію ( $[NiNPs]$ , частинок на грам порошку) та поверхні ( $S_{Calc}$ ) досліджуваних зразків можна розрахувати шляхом чисельного інтегрування наступних рівнянь.

$$[NiNPs] = \frac{m}{\int_0^{\infty} f(x) \cdot \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot x^3 \cdot \rho \cdot dx} \quad (5.9)$$

Тут  $m$  – маса NiNPs (0.001 кг),  $\rho$  – густина нікелю,  $d$  і  $\Delta d$  – середній діаметр і полідисперсність of NiNPs,  $f(x)$  – функція Гауса:

$$f(x) = \frac{1}{\Delta d \cdot \sqrt{2 \cdot \pi}} \exp\left[\frac{-(x-d)^2}{2 \cdot \Delta d^2}\right] \quad (5.10)$$

Для розрахунку питомої поверхні отримане значення концентрації частинок  $[NiNPs]$  підставляють у рівняння:

$$S_{Calc} = [\text{NiNPs}] \int_0^{\infty} f(x) \cdot \pi \cdot x^2 \cdot dx \quad (5.11)$$

Розраховані таким чином значення  $S_{Calc}$  наведені в табл. 5.5.

Таблиця 5.5

### Структурні характеристики окремих зразків NiNPs

№ (згідно з табл. 5.4)	$d(\text{SEM})$ , нм	$L(\text{XRD})$ , нм	$d_I(\text{SAXS})$ , нм	$S_A$ , м <sup>2</sup> /г	$P$ , см <sup>3</sup> /г	$S_{Calc}$ , м <sup>2</sup> /г
2	120 ± 40	13,7	5	8.70	0.06	4.68
3	140 ± 40	12,8	8	7.12	0.05	4.18

Зразки №№ 2 і 3 (згідно табл. 5.4) досліджені з використанням методу низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту (рис. 5.16, Додаток Д, рис. Д.14, Д.15).

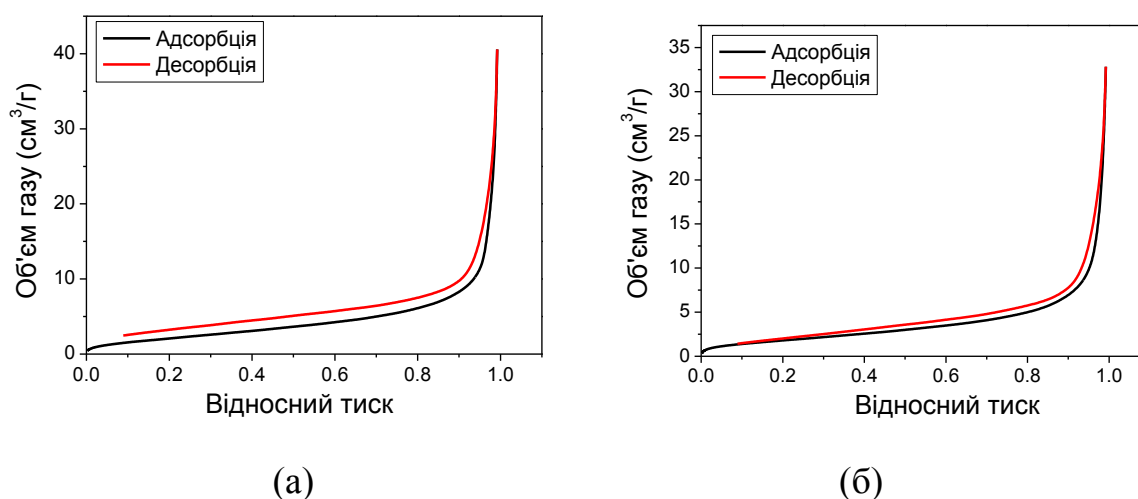


Рис. 5.16. Криві низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту NiNPs, отриманих за вмісту етиленгліколю 78 (а) та 56 (б) % об.

Встановлено, що отримані за даних умов NiNPs є непористими (значення пористості ( $P$ ) наведені в табл. 5.5), про що свідчить відсутність помітного гістерезису на кривих адсорбції-десорбції азоту, а визначені значення питомої площі поверхні задовільно корелюють з розрахованими ( $S_A$  і  $S_{Calc}$ , відповідно).

Наведені в даному розділі результати досліджень властивостей NiNPs добре узгоджуються між собою. Так, встановлено, що за досліджуваних умов

отримувані наночастинки нікелю є монокристалами, на що вказують результати HRTEM і незначна пористість зразків. Водночас, результати X-променевого дослідження (XRD і SAXS) вказують, що такі монокристали не є ідеальними, а складаються з кристалітів розміром  $\sim 10$  нм (рис. 5.14, г і 5.15, в, г). Додатково, поверхня NiNPs є негладкою (рис. 5.14, б і 5.15, а, б), що і є причиною розбіжностей між розрахованими і експериментально визначеними значеннями питомої площі нанопорошків нікелю (табл. 5.5).

### 5.2.2 Кінетика і механізм формування NiNPs за умов їх гетерогенної нуклеації

#### *Вплив умов синтезу на кінетику відновлення гідроксиду нікелю гідразином*

Як вказувалося вище, формування NiNPs за високих вихідних концентрацій реагентів значно утруднює спостереження за перебігом реакції. Тому для уточнення кінетичних закономірностей реакції синтез NiNPs проводили за наступних умов: температура –  $60\text{--}85$  °C; співвідношення вода/етиленгліколь –  $80/20$ ; вихідні концентрації реагентів становили:  $[\text{Ni}^{2+}] = 0,083 - 0,25$  моль/л,  $[\text{NaOH}] = 1$  моль/л, мольне співвідношення  $\text{Ni}^{2+}/\text{N}_2\text{H}_4$  від  $1/40$  до  $1/13$  залежно від концентрації нікелю.

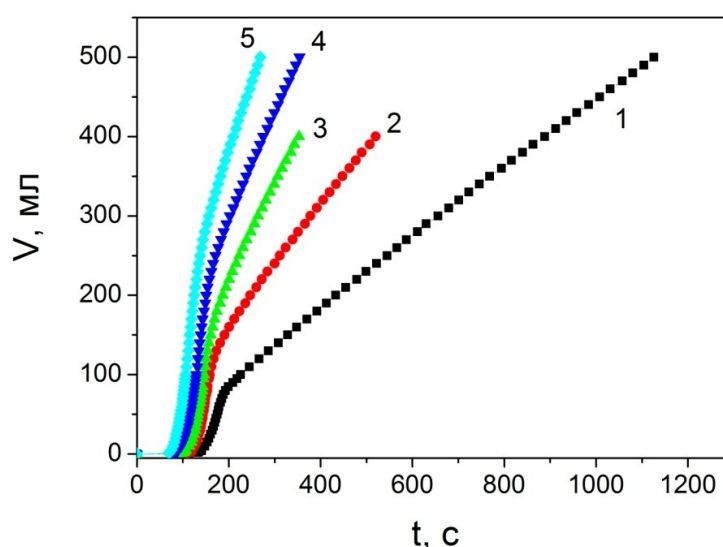


Рис. 5.17. Кінетичні криві формування NiNPs при  $70$  °C за різних вихідних концентрацій  $\text{Ni}^{2+}$ : 1 –  $0,083$ ; 2 –  $0,125$ ; 3 –  $0,167$ ; 4 –  $0,208$ ; 5 –  $0,25$  моль/л

Виявлено, що кінетичні криві процесу складаються з 3 ділянок (рис. 5.17): 1) індукційний період реакції; 2) швидке виділення газу за реакцією (5.8), тобто відновлення гідроксиду нікелю до металевого нікелю – процес росту NiNPs; 3) розклад надлишку гідразину, каталізований наночастинками нікелю:



За кінетичними кривими розраховані параметри процесу – тривалість індукційного періоду, швидкість росту NiNPs ( $W_{\text{growth}}$ ) а також швидкість каталітичного розкладу гідразину ( $W_{\text{N}_2\text{H}_4}$ ). Встановлено (табл. 5.6), що швидкості зародження та росту NiNPs лінійно залежать від вихідної концентрації  $\text{Ni}^{2+}$ . Водночас, розраховані за логарифмічними залежностями (рис. 5.18), порядки реакцій зародження та росту NiNPs становлять 0.3 та 1 відповідно.

Таблиця 5.6

Кінетичні параметри формування та розмір кристалітів NiNPs, отриманих за різних вихідних концентрацій  $\text{Ni}^{2+}$

$C(\text{Ni}^{2+})$ , моль/л	$t_{\text{ind}}$ , с	$W_{\text{growth}}$ , мл/с	$W_{\text{N}_2\text{H}_4}$ , мл/с	L, нм
0.083	141±15	1.6±0.3	0.4±0.1	11.9
0.125	123±19	2.9±0.4	0.77±0.03	12.4
0.167	114±12	3.4±0.2	1.14±0.09	12.8
0.208	109±20	4.4±0.5	1.52±0.15	13.1
0.25	99±19	4.8±0.2	1.74±0.04	13.3

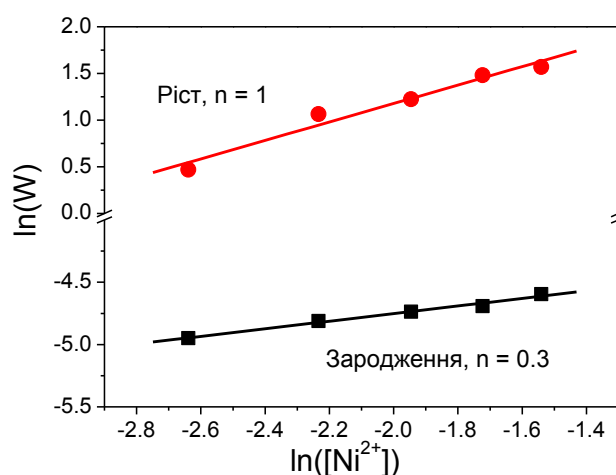


Рис. 5.18. Залежності швидкостей нуклеації і росту NiNPs від вихідної концентрації  $\text{Ni}^{2+}$  в логарифмічних координатах

Отримані результати добре узгоджуються з візуальними спостереженнями (рис. 5.9), а також відомими літературними даними. Так, в [244] показано, що зародження наночастинок срібла на поверхні  $\text{Ag}_2\text{O}$  описується реакцією нульового порядку, а процес росту – першого завдяки частковому розчиненню оксиду срібла.

Отримані NiNPs досліджені з використанням методу порошкової дифракції (Додаток Д, рис. Д.16–Д.20). Встановлено, що на дифрактограмах відсутні піки нецільових продуктів, що вказує на утворення NiNPs без будь-яких домішок. Додатково, за отриманими дифрактограмами розраховані значення розмірів кристалітів утворених NiNPs (табл. 5.6) і виявлено, що, як і в попередньому випадку (табл. 5.3), характеристики отриманих за даних умов NiNPs незначно залежать від вихідної концентрації прекурсору.

#### *Активаційні параметри формування NiNPs*

З метою уточнення результатів візуальних спостережень (Розділ 5.2.1) досліджений вплив температури на кінетичні закономірності відновлення  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  гідразинном за вихідної концентрації  $\text{Ni}^{2+}$  0,167 моль/л.

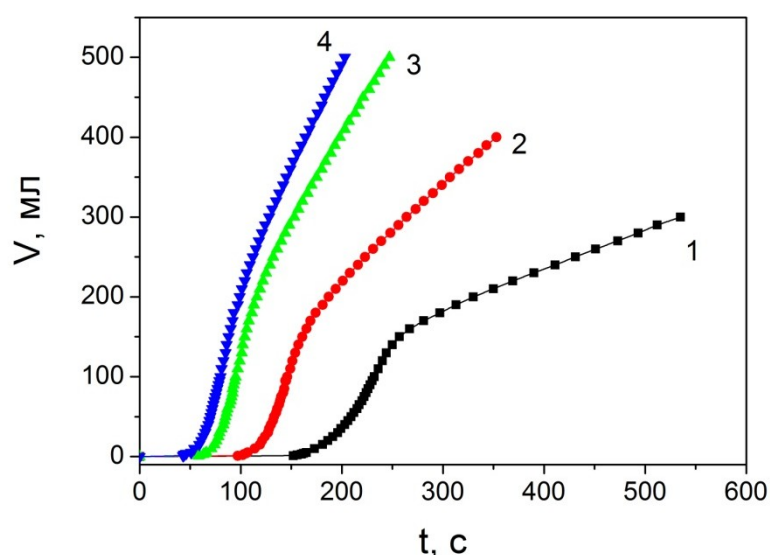


Рис. 5.19. Кінетичні криві формування NiNPs за різних температур: 1 – 60; 2 – 70; 3 – 80; 4 – 85 °C



Таблиця 5.7

Кінетичні параметри формування та розмір кристалітів NiNPs, отриманих NiNPs за різних температур

$t, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{ind}}, \text{c}$	$W_{\text{growth}}, \text{мл/с}$	$W_{\text{N}_2\text{H}_4}, \text{мл/с}$	$L, \text{нм}$
60	$179 \pm 7$	$1.68 \pm 0.43$	$0.51 \pm 0.01$	12,3
70	$114 \pm 12$	$3.4 \pm 0.2$	$1.14 \pm 0.09$	12,8
80	$78 \pm 13$	$4.9 \pm 0.14$	$2.07 \pm 0.11$	12,9
85	$68 \pm 12$	$5.3 \pm 0.6$	$2.59 \pm 0.11$	11,7

За рівнянням Арреніуса розраховані енергії активації зародження і росту наночастинок нікелю, які виявилися практично однаковими і становлять  $41 \pm 2$  і  $43 \pm 6$  кДж/моль відповідно (рис. 5.20) та задовільно узгоджуються з розрахованими за результатами візуального спостереження за реакцією (Розділ 5.2.1). Такі значення енергій активації вказують на те, що процес формування NiNPs лімітується перебігом хімічних перетворень, а не дифузійними процесами. Водночас, значення енергій активації зародження NiNPs є втричі нижчим, ніж  $E_A$  нуклеації наночастинок нікелю за умов їх гомогенної нуклеації ( $122 \pm 8$ , див. Розділ 3.5.3), що може вказувати на участь поверхні частинок золю  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  в процесі зародження наночастинок нікелю.

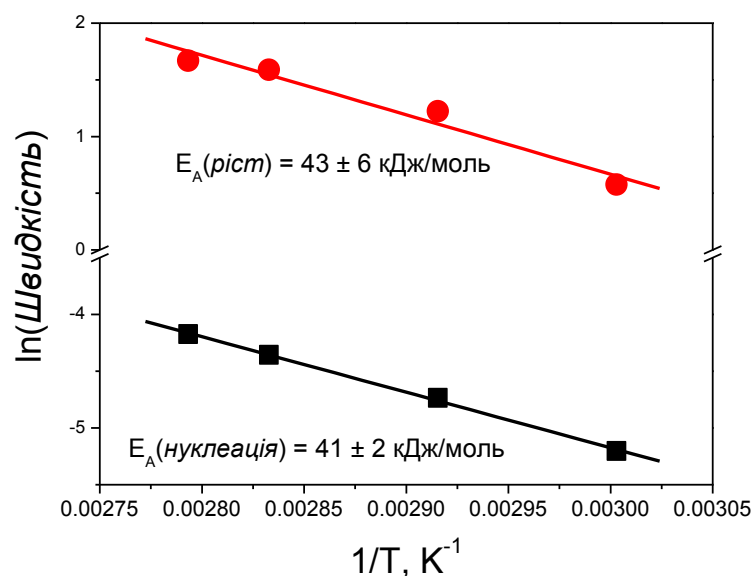


Рис. 5.20. Залежності швидкостей нуклеації і росту NiNPs від температури в координатах рівняння Арреніуса



Отримані за різних температур NiNPs досліджені звикористанням методу порошкової дифракції (Додаток Д, рис. Д.21–Д.23). Встановлено, що розмір кристалітів отриманих NiNPs практично не змінюється з ростом температури (табл. 5.7). Таке явище можна пояснити наступним чином. Розмір утворюваних частинок залежить від співвідношення швидкостей їх зародження і росту. Відповідно, за однакових значень енергій активації, з ростом температури швидкості нуклеації і росту NiNPs зростають пропорційно, тобто їх співвідношення залишається незмінним.

*Схема формування наночастинок нікелю в розчинах вода/етиленгліколь*

Для встановлення схем можливих перетворень нікелевого прекурсор, з використанням методів XRD і спектроскопії в УФ-видимому діапазоні досліджені свіжоприготовлений  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  і розчини нікель ацетату в сумішах вода/етиленгліколь за присутності гідроксиду натрію і гідразину. Вихідна концентрація  $\text{Ni}^{2+}$  становила 0,555 моль/л,  $\text{NaOH}$  – 1,2 моль/л, молярне співвідношення  $\text{Ni}^{2+}/\text{N}_2\text{H}_4$  – 1/30.

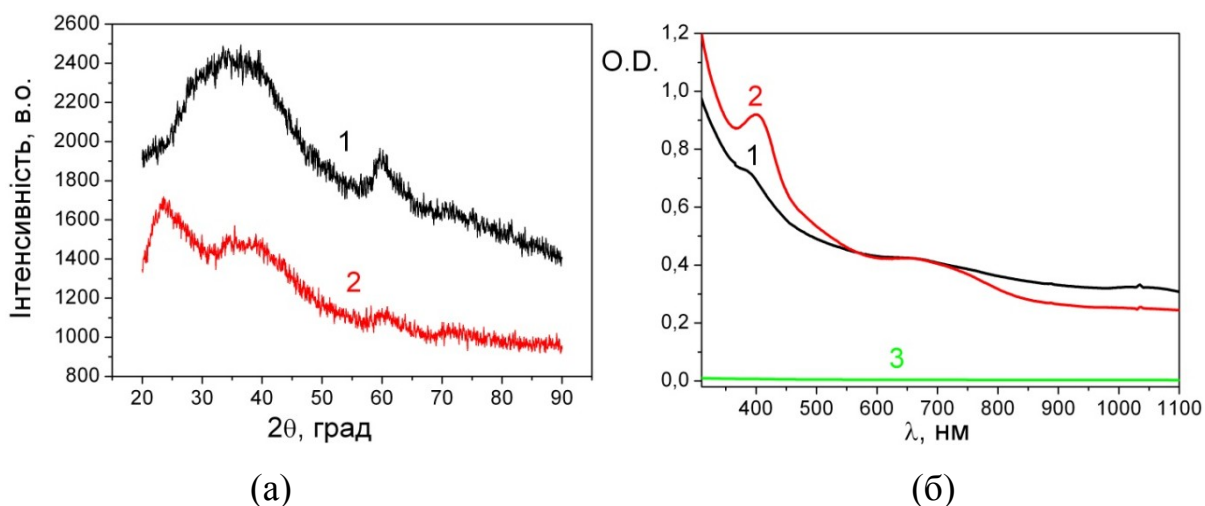


Рис. 5.21. X-променеві дифрактограми (а) і спектри поглинання (б) осадів  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , отриманих у воді (1) і суміші вода/ЕГ (2). (3) – спектр поглинання фільтрату вода/ЕГ

Встановлено, що як у воді, так і в суміші вода/ЕГ за їх об'ємного співвідношення 22/78,  $\text{Ni}^{2+}$  кількісно осаджується надлишком гідроксиду

натрію з утворенням аморфного (рис. 5.21, а)  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , про що свідчать максимуми поглинання при 400 і 670 нм [464] (Рис. 5.21, б).

Водночас, при додаванні гідразину до утвореного золю  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  в сумішах вода/етиленгліколь спостерігається часткове розчинення осаду. Спектри поглинання фільтратів (рис. 5.22) вказують на утворення в реакційному середовищі розчинного комплексу  $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_x]^{2+}$  (Розділ 3.5.4) і за значеннями оптичної густини при 590 нм розраховані його концентрації (рис. 5.23, в) в отриманих розчинах.

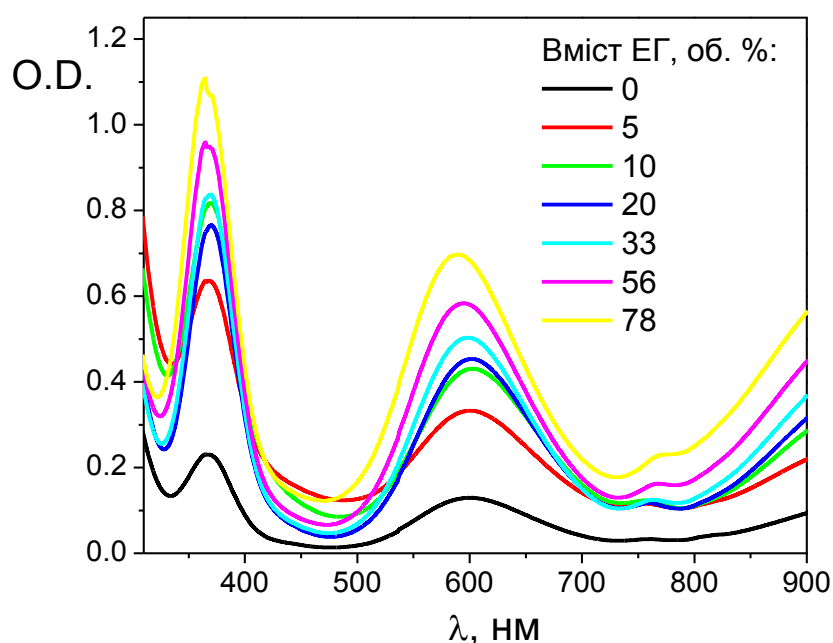


Рис. 5.22. Спектри поглинання фільтратів суспензії  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  за різних концентрацій ЕГ в реакційній суміші

Як видно з рис. 5.22 і 5.23, розчинність гідроксиду нікелю (і, відповідно, концентрація  $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_x]^{2+}$  в розчині) різко знижується зі зниженням вмісту етиленгліколю в реакційній суміші від 10 до 0 % об., що добре корелює зі зміною середнього діаметра частинок і розмірів кристалітів отримуваних NiNPs, а також тривалістю індукційного періоду (рис. 5.23).

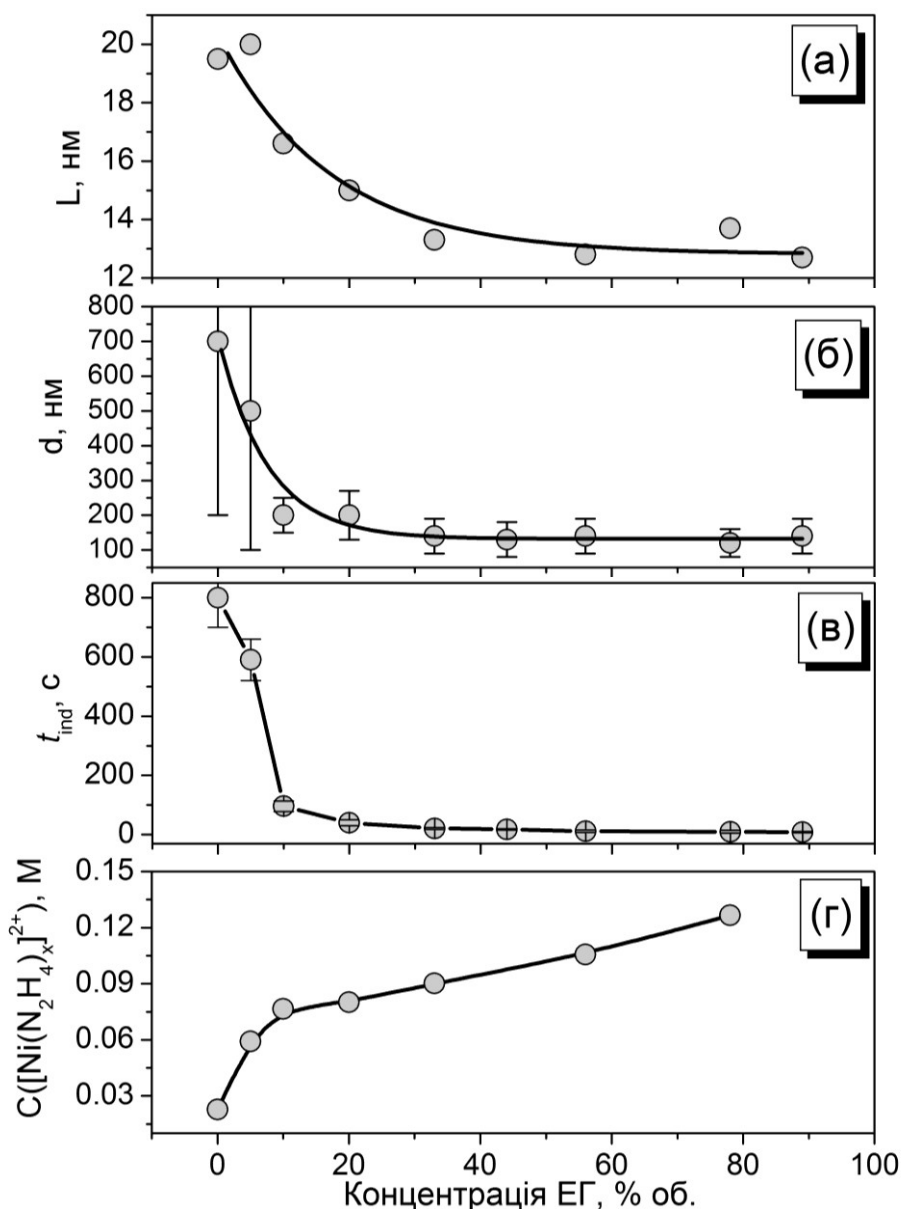


Рис. 5.23. Залежності розміру кристалітів (а), середнього діаметру частинок (б) NiNPs, а також тривалості індукційного періоду(в) і концентрації комплексу «нікель – гідразин» (г) від концентрації ЕГ в реакційній суміші

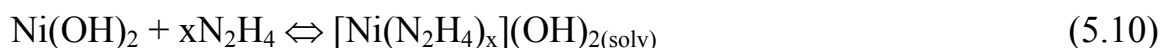
Отримані результати досліджень можна узагальнити наступним чином:

- як і слід було очікувати, швидкість нуклеації NiNPs практично не залежить від концентрації прекурсора, водночас швидкість росту лінійно зростає зі збільшенням  $[Ni(OH)_2]_0$ ;
- однакові значення енергій активації нуклеації і росту NiNPs можуть вказувати на однакову природу хімічних перетворень під час цих процесів;

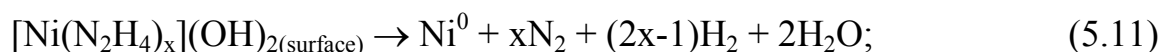
- отримувані NiNPs є неідеальними монокристаллами, які складаються з кристалітів розміром 10 – 15 нм і мають фрактальну структуру.

Таким чином, схему формування NiNPs в гетерогенних системах можна представити наступними стадіями:

1) часткове розчинення гідроксиду нікелю та, з врахуванням рівноважної реакції (5.10), модифікація поверхні частинок золю Ni(OH)<sub>2</sub> комплексом [Ni(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>x</sub>](OH)<sub>2(surface)</sub>;



2) розклад [Ni(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>x</sub>](OH)<sub>2</sub> на поверхні частинок Ni(OH)<sub>2</sub> і формування зародків Ni<sub>n</sub><sup>0</sup> за реакцією:



3) ріст зародків від поверхні завдяки їх взаємодії з [Ni(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>x</sub>](OH)<sub>2(solv)</sub>,  
Ni<sub>n</sub><sup>0</sup> + [Ni(N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>x3</sub>](OH)<sub>2(solv)</sub> → Ni<sub>n+1</sub><sup>0</sup> + xN<sub>2</sub> + (2x-1)H<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O; (5.12)

4) коагуляція зародків:



5) ріст наночастинок нікелю від поверхні:



На користь такої схеми свідчить практично однаковий розмір кристалітів і частинок в зразках NiNPs, отриманих при різних вихідних концентраціях гідроксиду нікелю, а також близькі значення енергій активації росту NiNPs за умов гомогенної нуклеації (Розділ 3.5) і в досліджених гетерогенних системах. Водночас, висока полідисперсність NiNPs, отриманих у воді і за концентрації етиленгліколю 5 % об., може вказувати на паралельний перебіг реакцій (5.10) – (5.14), а також на переважання дифузійно контрольованих процесів коагуляції частинок при зниженні швидкостей хімічних реакцій розкладу комплексу «нікель – гідразин».

### 5.3. Висновки до Розділу 5

На основі проведених досліджень кінетики формування і властивостей MNPs в гетерогенних системах можна зробити наступні узагальнення.

I) Як показали результати досліджень кінетики відновлення  $\text{Ag}^+$  гідразинном за присутності центрів нуклеації, такий спосіб синтезу AgNPs є відтворюваним і контролюється підбором вихідних концентрацій зародків та іонів срібла, а тому є придатним для отримання висококонцентрованих золів та/або нанопорошків срібла з прогнозованим розміром частинок.

II) Синтез MNPs в гетерогенних системах, в яких утворення зародків наночастинок відбувається на поверхні малорозчинного прекурсору, є менш чутливим до зміни концентрації металу і температури. Водночас, властивості отримуваних наночастинок визначаються концентрацією поверхнево-активної речовини (у випадку NiNPs роль стабілізатора відіграє етиленгліколь).

III) Додатково варто розглянути результати кінетичних досліджень, наведених в Розділі 5.2.2 (табл. 5.6 і 5.7), а саме третю ділянку кінетичної кривої (рис. 5.17 і 5.19) – каталітичний розклад гідразину.

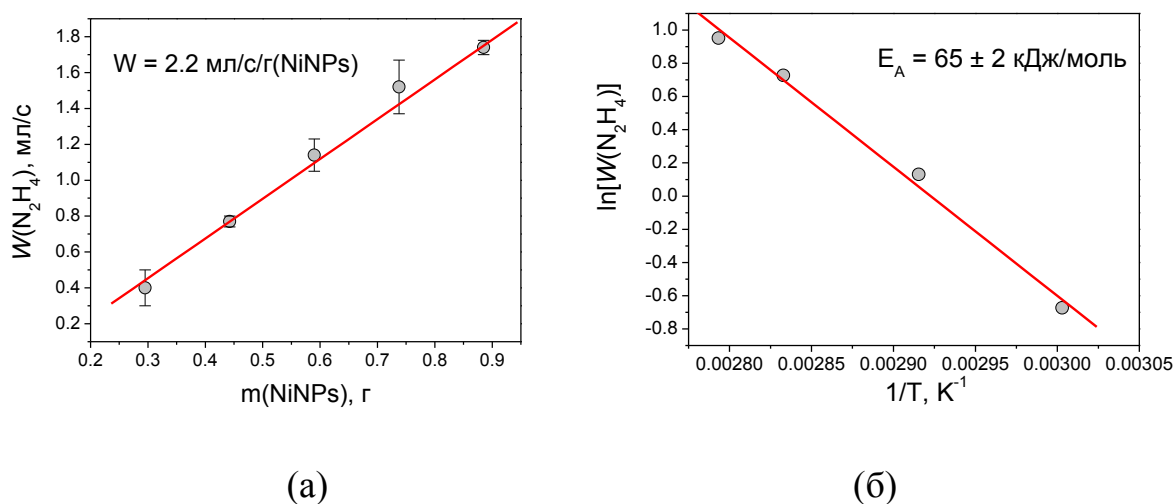


Рис. 5.24. Залежність швидкості каталітичного розкладу гідразину від концентрації NiNPs (а) і температури (б)

Як видно з рис. 5.24, швидкість виділення газу лінійно залежить від кількості NiNPs. Водночас, значення енергія активації такого процесу ( $65 \pm 2$  кДж/моль) незначно перевищує таке для випадків біметалевого Ni-Pt каталізатора (48 кДж/моль, [465]) чи бікомпонентного каталізатора «нікель – вуглецеві нанотрубки» (51 кДж/моль, [466]).

Відповідно, зважаючи на невисоку вартість отримання NiNPs, достатньо високу швидкість виділення газу ( $\sim 90$  мл/хв/г(NiNPs) в перерахунку на водень), а також на той факт, що в лужному середовищі за присутності нанонікелю гідразин розкладається лише на водень і азот (рівн. 5.9, [429]), досліджувані нанопорошки нікелю можуть бути перспективним каталізатором для портативних систем генерації водню.

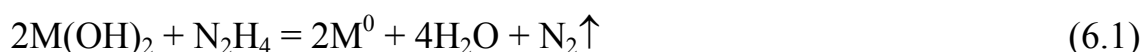
## РОЗДІЛ 6 СИНТЕЗ БІМЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК НА ОСНОВІ НІКЕЛЮ

Гетерометалеві наночастинки є перспективними матеріалами для широкого спектру застосувань завдяки поєднанню різних властивостей в окремій частинці. З цієї точки зору наночастинки на основі нікелю є цікавим об'єктом досліджень завдяки поєднанню магнітних властивостей і хорошої окисної стабільності Ni [467], яка може бути доповнена каталітичною [468], оптичною [469], антимікробною [470] тощо активністю іншого елемента. Водночас, незважаючи на велику популярність досліджень методів синтезу, властивостей та можливого застосування біметалевих наноструктур, протягом останніх років, в літературі зустрічаються лише поодинокі публікації, які присвячені вивченню кінетики та механізмів їх формування. Тому метою даного розділу було дослідити вплив умов синтезу на кінетику формування, склад та властивості отримуваних біметалевих наноструктур Ni-M (M = Co, Cu, Ag).

### 6.1 Синтез Ni-Co-NPs в розчинах вода/етиленгліколь [471]

6.1.1 Вплив концентрації реагентів на кінетичні закономірності формування Ni-Co-NPs

Відновлення іонів металів гідроксидами в лужному середовищі відбувається за реакцією (6.1) [201, 202], яка супроводжується каталітичним розкладом гідразину (6.2) [208]:



Тому для моніторингу кінетики реакції було обрано волуметричний метод досліджень. Ni-Co-NPs отримували за наступних вихідних умов:  $t = 70\text{ }^\circ\text{C}$ ; об'єм реакційного середовища – 60 мл; співвідношення вода / етиленгліколь становило 5/1; загальна кількість  $\nu(\text{Ni} + \text{Co}) = 2,5\text{ ммоль}$ ;  $\nu(\text{NaOH}) = 50\text{ ммоль}$ ;  $\nu(\text{N}_2\text{H}_4) = 200\text{ ммоль}$ .

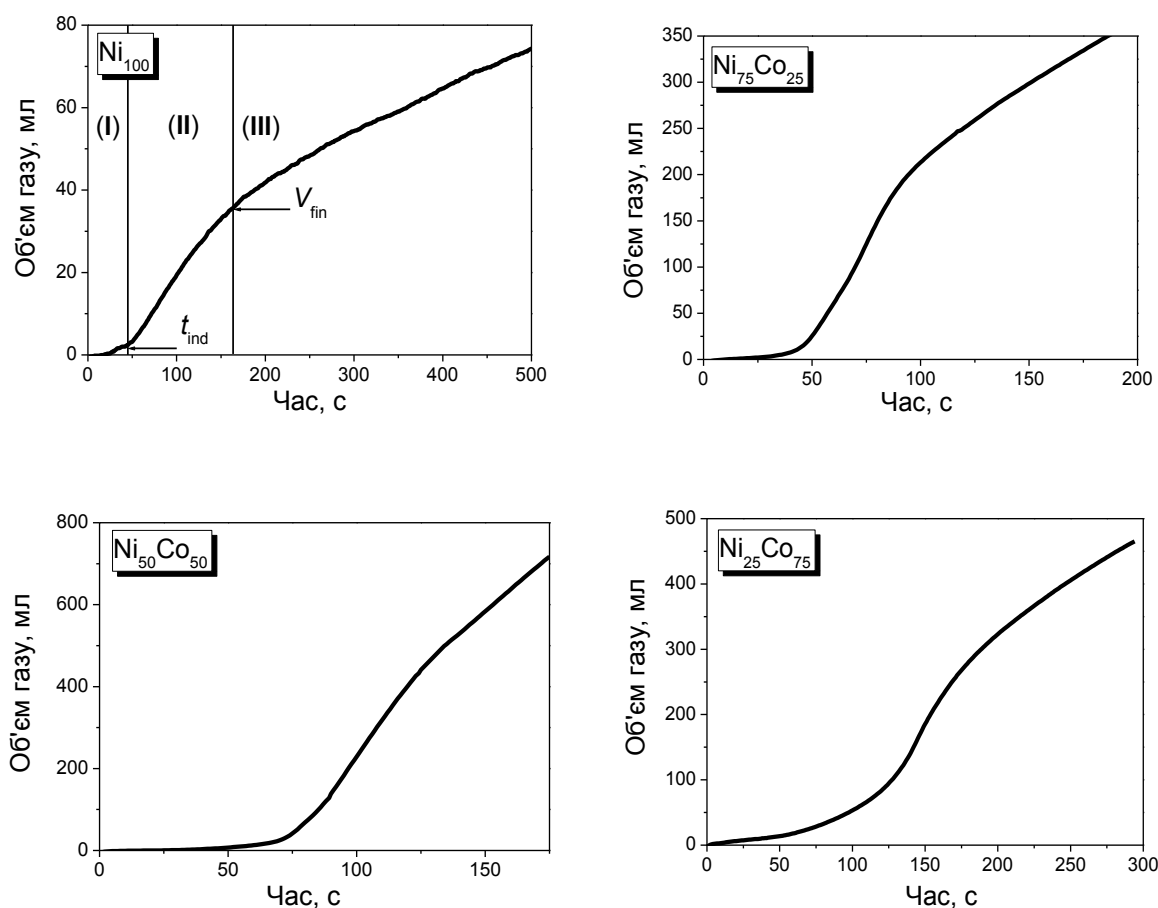


Рис. 6.1. Кінетичні криві відновлення гідроксидів Ni та Co гідразином при різних співвідношеннях Ni/Co

Встановлено, що всі кінетичні криві є S-подібними і складаються з 3 ділянок (рис. 6.1), які відповідають зародженню (I, індукційний період), росту наночастинок (II) та розкладу гідразину, що каталізується Ni-Co-NPs (III). На основі отриманих даних (рис. 6.1) визначено кінетичні параметри утворення Ni-Co-NPs, а саме час індукційного періоду ( $t_{ind}$ ), швидкість росту наночастинок ( $dC/dt=(dV/dt)/V_{fin}$ ), а також швидкість каталітичного розкладу гідразину ( $dV_{\text{N}_2\text{H}_4}/dt$ ) (табл. 6.1).



Таблиця 6.1

Залежність кінетичних параметрів формування Ni-Co-NPs  
від співвідношення Ni/Co

Частка Ni, %	$t_{\text{ind}}$ , с	$dV/dt$ , мл/с	$V_{\text{fin}}^*$ , мл	$dC/dt$ , с <sup>-1</sup>	$dV_{\text{N}_2\text{H}_4}/dt$ , мл/с
100	43±10	0.32±0.06	35 (1/0.6)	0.008±0.002	0.09±0.03
75	48±4	3.8±0.8	190 (1/3.4)	0.020±0.005	0.91±0.11
50	65±5	9.1±2.3	420 (1/7.5)	0.022±0.006	5.4±0.4
25	110±10	4.6±1.1	250 (1/4.5)	0.019±0.004	1.2±0.2

\*Примітка. У дужках наведено співвідношення газу, що виділився та металу (Ni+Co), моль/моль.

Встановлено, що швидкість зародження Ni-Co-NPs лінійно знижується зі зменшенням вмісту нікелю в реакційній суміші, а швидкість росту різко зростає у випадку біметалевих наночастинок (рис. 6.2).

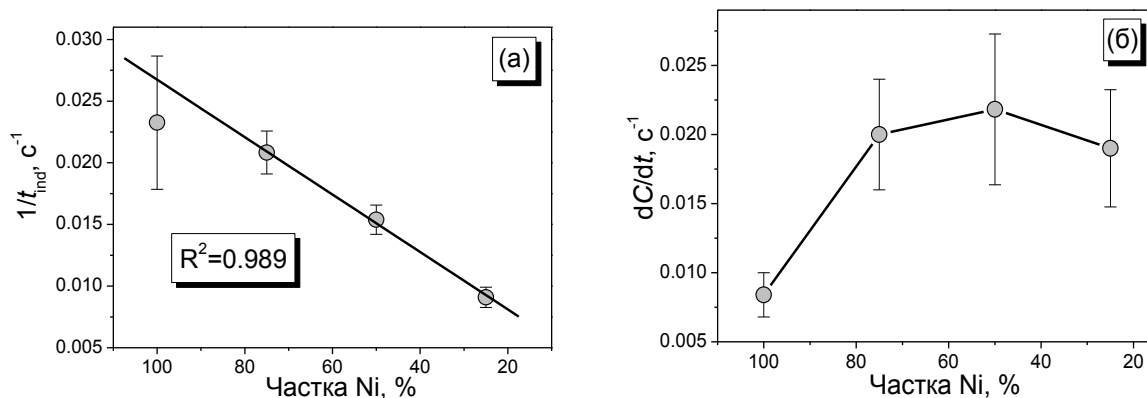


Рис. 6.2. Залежності швидкостей зародження (а) та росту (б) Ni-Co-NPs від вмісту Ni в реакційній суміші

Аналогічна ситуація спостерігалася також і для процесу каталітичного розкладу  $\text{N}_2\text{H}_4$  (табл. 6.1). Водночас, у випадку біметалевих наночастинок відмічено інтенсивне виділення аміаку на відміну від випадку монометалевих NiNPs, в присутності яких гідразин розкладається лише на азот та водень [429] за рівн. (6.2a).

Тому, з метою оцінки частки  $\text{NH}_3$ , отримувану газову суміш пропускали через дистильовану воду та вимірювали рН розчинів (табл. 6.2).

Таблиця 6.2

Залежність частки  $\text{NH}_3$  в газовій суміші від співвідношення Ni/Co

Частка Ni, %	рН	$V(\text{NH}_3)$ , мл	$V(\text{N}_2+\text{H}_2)$ , мл	$V(\text{NH}_3)/V(\text{N}_2+\text{H}_2)$
100	7.49	0	148	0/1
75	10.94	72	165	~1/2.3
50	11.36	496	119	~4/1
25	11.34	452	108	~4/1

Об'єм виділеного  $\text{NH}_3$  оцінювали за рівняннями:

$$\text{pH} = 14 - \frac{1}{2} \text{pK}_B + \frac{1}{2} \log(C) \quad (6.3)$$

$$V(\text{NH}_3) = C \cdot V(\text{solution}) \cdot 22400 \quad (6.4)$$

Тут  $\text{pK}_B = 4,75$  – константа основності  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $C$  – концентрація  $\text{NH}_4\text{OH}$  і 22400 – молярний об'єм ідеального газу.

Дані, наведені в табл. 2, вказують на те, що розклад гідразину в присутності  $\text{Ni}_{100}$  відбувалося за реакцією (6.2а). І навпаки, у випадках  $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$  та  $\text{Ni}_{25}\text{Co}_{75}$  каталітичний розпад  $\text{N}_2\text{H}_4$  відбувався за реакцією (6.2б). У випадку  $\text{Ni}_{75}\text{Co}_{25}$  обидві реакції відбуваються паралельно і, зважаючи на співвідношення  $V(\text{NH}_3) / V(\text{N}_2+\text{H}_2)$  можна припустити, що внески реакцій (6.2а) та (6.2б) у процес розкладу гідразину практично еквівалентні.

### 6.1.2 Властивості Ni-Co-NPs

З використанням SEM виявлено, що розмір та полідисперсність Ni-Co-NPs дещо зменшується зі збільшенням фракції Co до 50 % (табл. 6.3). Водночас, у випадку  $\text{Ni}_{25}\text{Co}_{75}$  отримано полідисперсний нанопорошок з розмірами частинок від ~100 нм до ~2 мкм (рис. 6.3, 6.4).

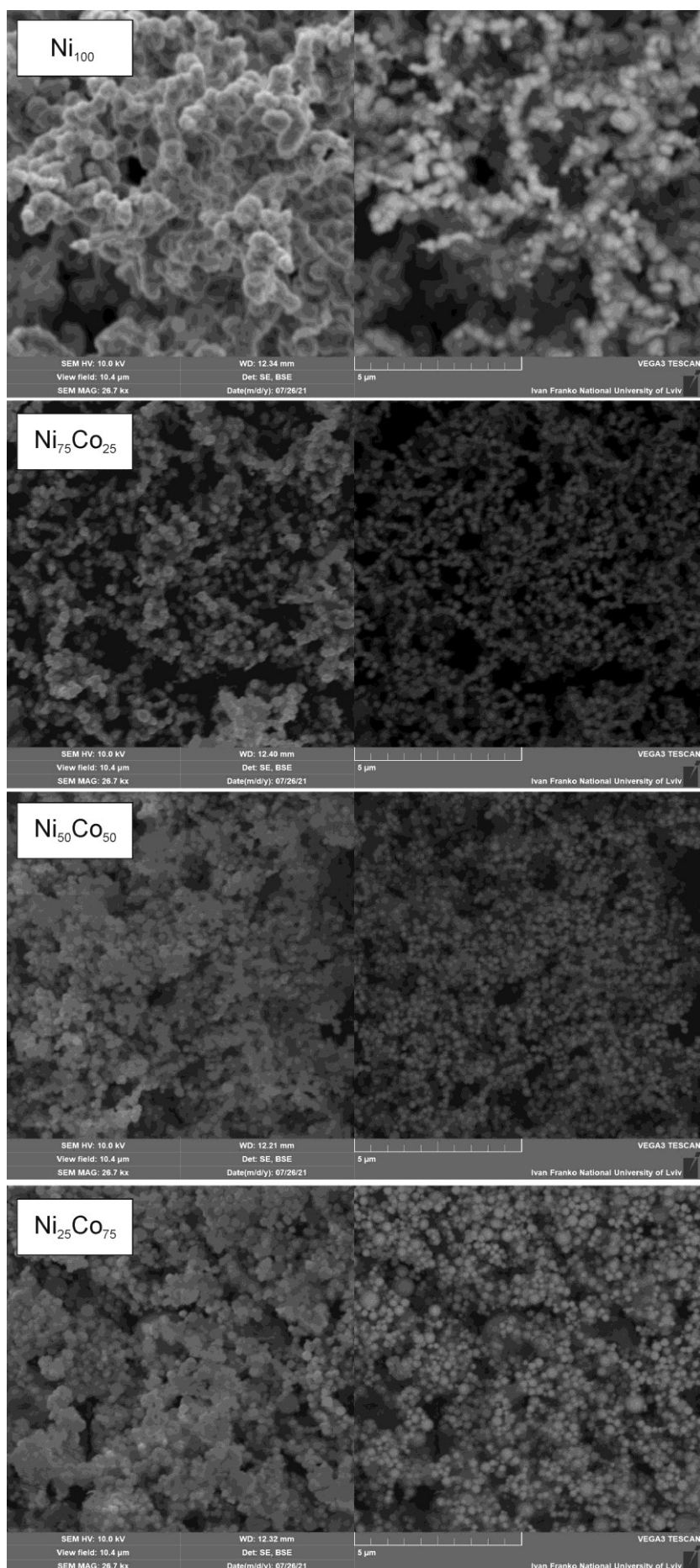


Рис. 6.3. SEM-зображення отриманих Ni-Co-NPs

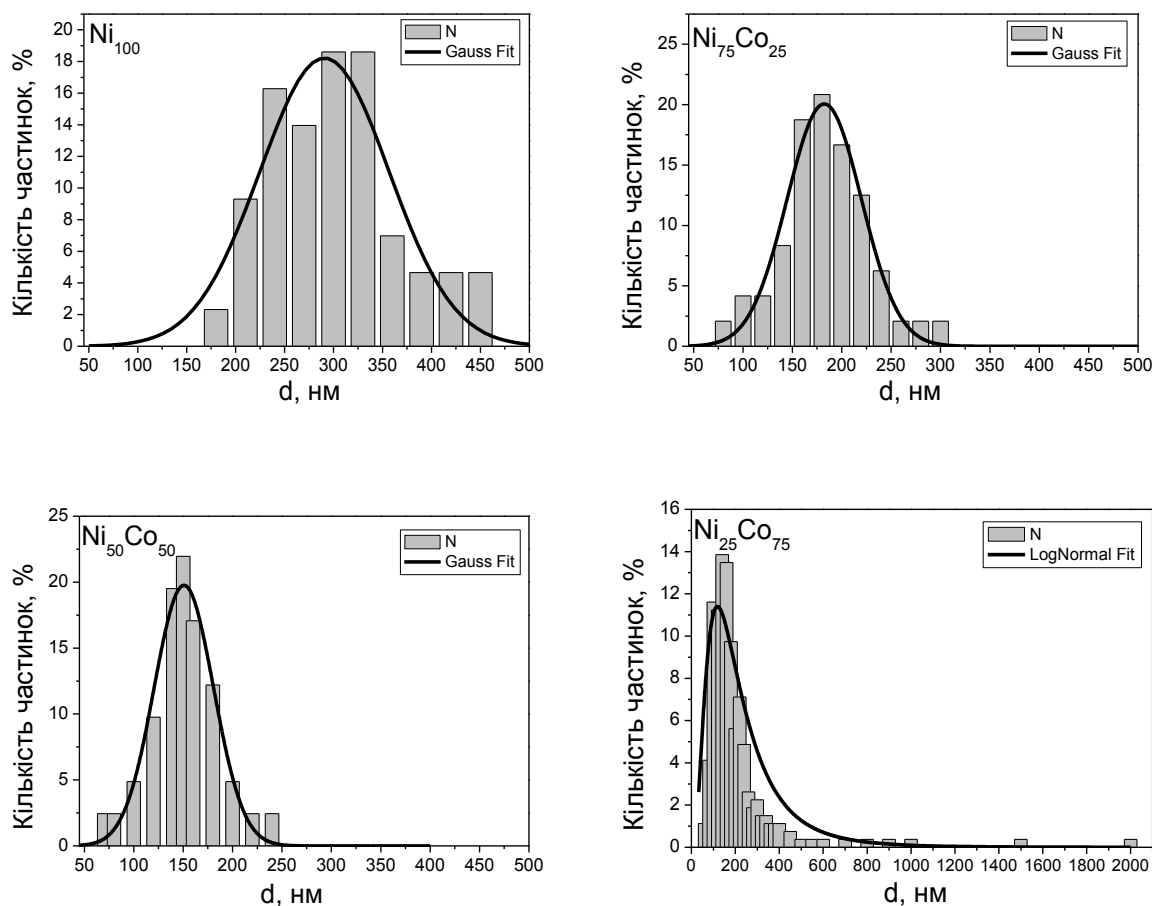


Рис. 6.4. Гістограми розподілу Ni-Co-NPs за розміром

На основі аналізу SEM-зображень виявлено, що гістограми розподілу частинок за розмірами для випадків Ni<sub>100</sub>, Ni<sub>75</sub>Co<sub>25</sub> та Ni<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> описуються з використанням функції Гауса (рис. 6.4). Водночас, PSD для Ni<sub>25</sub>Co<sub>75</sub> є досить широкою та асиметричною і задовільно описується функцією лог-нормального розподілу (рис. 6.4).

Таблиця 6.3

Елементний склад і розмір Ni-Co-NPs

Співвідношення Ni/Co	Вміст, % мас.		Розмір частинок ( $d \pm \Delta d$ ), нм
	Ni	Co	
100/0	100	–	$290 \pm 130$
75/25	77	23	$180 \pm 80$
50/50	50.5	49.5	$150 \pm 60$
25/75	29	71	$180 \pm 700$

Ni-Co-NPs досліджені з використанням EDS (Додаток Е, рис. Е.1 – Е.4) і встановлено, що отримані нанопорошки практично не містять домішок оксидів чи гідроксидів металів, а їх склад задовільно узгоджується із співвідношенням Ni/Co у вихідних реакційних сумішах (табл. 6.3).

З використанням XRD (рис. 6.5, а) підтверджено, що отримані Ni-Co-NPs не містять домішок. Характеристичні рефлекси на X-променевих дифрактограмах вказують на формування кубічної структури Ni(Co). Розрахункові значення параметрів ґратки змінюються з 3,526(1) до 3,539(2) Å, що задовільно корелює з такими значеннями для чистих металів Ni та Co.

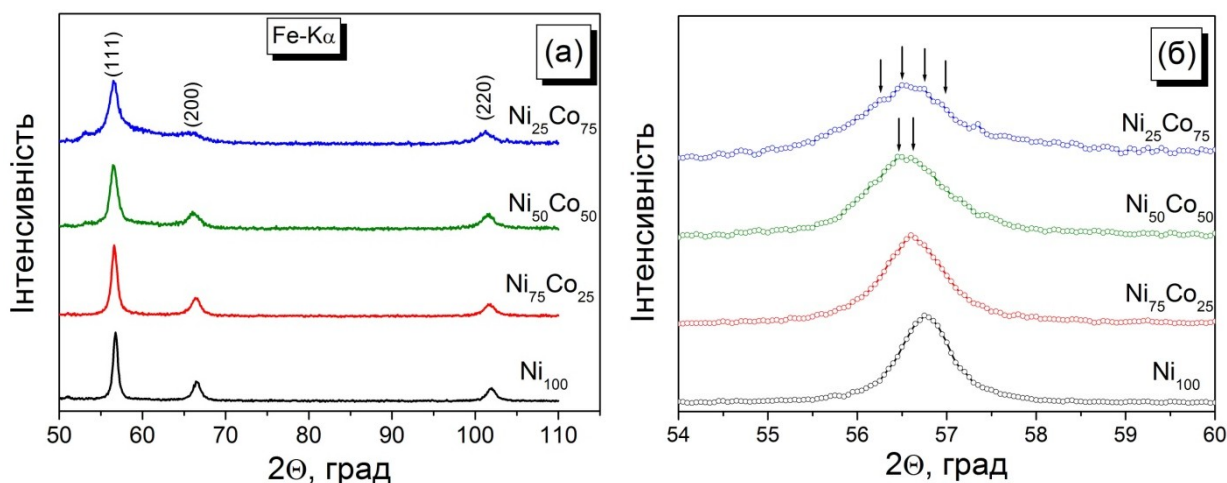


Рис. 6.5. X-променеві дифрактограми Ni-Co-NPs (а) та візуалізація (відмічено стрілками) розщеплення піків (б)

Більш детальний аналіз піків XRD для  $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$  і  $\text{Ni}_{25}\text{Co}_{75}$  вказує на їх розщеплення (рис. 6.5, б, Додаток Е, рис. Е.5, Е.6), яке може бути результатом співіснування двох або більше бінарних фаз наночастинок з різним співвідношенням Ni/Co. Таке припущення підтверджується елементним аналізом різних фракцій частинок зразка  $\text{Ni}_{25}\text{Co}_{75}$  (рис. 6.6). Виявлено, що великі частинки (точка 1 аналізу) містять ~19% нікелю і ~81% кобальту, а малі (точка 2 аналізу) містять майже еквівалентні кількості Ni і Co (табл. 6.4).

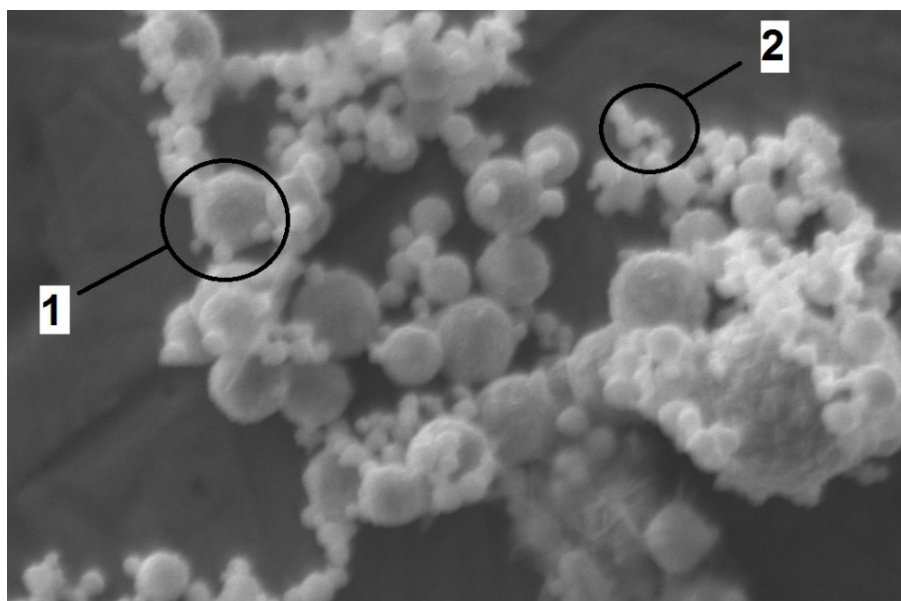


Рис. 6.6. SEM-зображення  $\text{Ni}_{25}\text{Co}_{75}$ , яке використане для аналізу елементного складу різних фракцій частинок

Таблиця 6.4

Елементний склад різних фракцій  $\text{Ni}_{25}\text{Co}_{75}$

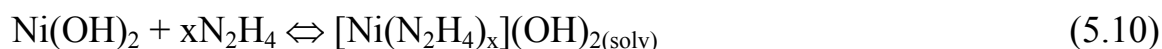
Точка аналізу, див. рис. 6.6	Вміст, % мас.	
	Ni	Co
1	44±5	56±5
2	81±7	19±7

Окремо слід зазначити, що досить значна похибка експерименту, а також більш ретельний аналіз елементного складу наночастинок є ускладненим через намагніченість частинок, що призводить до неможливості їх чіткого фракціонування за розмірами.

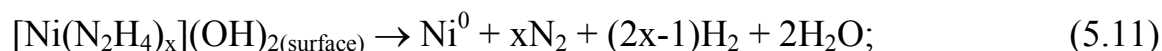
### 6.1.3 Аналіз кінетики і механізму формування Ni-Co-NPs

В даному випадку чисельне моделювання кінетики відновлення  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  і  $\text{Co}(\text{OH})_2$  гідратином є досить складним через неоднорідність реакційної суміші та перебіг паралельних реакцій (6.1) і (6.2). Водночас, на основі отриманих даних можна якісно оцінити механізм утворення Ni-Co-NPs. Таким чином, як було встановлено раніше (Розділ 5.2), зародження NiNPs у сумішах вода /

етиленгліколь відбувається завдяки частковому розчиненню  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  та утворення комплексу « $\text{Ni}^{2+}-\text{N}_2\text{H}_4$ » на поверхні частинок  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  і в розчині:



Такий комплекс легко ( $E_A \sim 40$  кДж/моль) розкладається, що приводить до формування зародків  $\text{Ni}_n^0$ :



Кобальт також може утворювати комплексні сполуки з гідрaziном (рис. 6.7). З використанням методу ізомолярних серій встановлено, що найбільш вірогідне співвідношення  $\text{Co}/\text{N}_2\text{H}_4$  в такій сполуці є близьким до 1/1, тобто в етиленгліколі утворюється комплекс  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)]^{2+}$ .

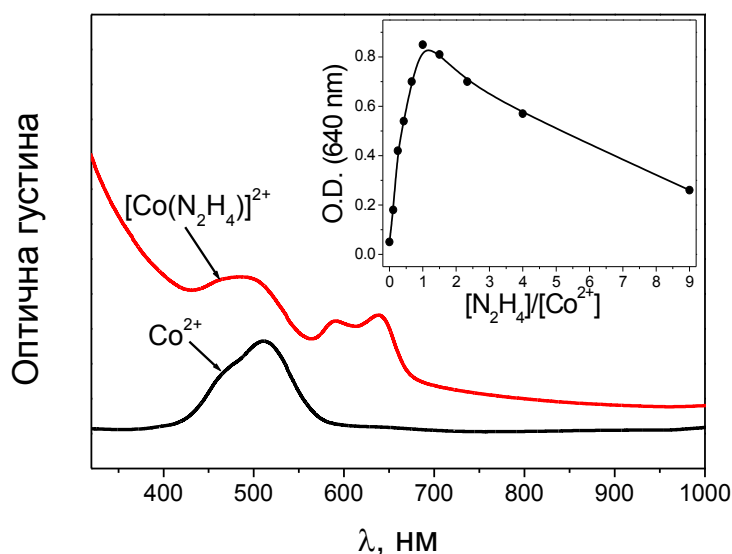
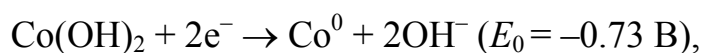


Рис. 6.7. Спектри поглинання розчинів  $\text{Co}^{2+}$  і  $[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)]^{2+}$  в етиленгліколі. Вставка – залежність поглинання від складу ізомолярних розчинів

Однак, значення констант стійкості ( $K$ ) комплексів « $\text{Co}^{2+}-\text{N}_2\text{H}_4$ » значно нижчі порівняно з « $\text{Ni}^{2+}-\text{N}_2\text{H}_4$ » (табл. 6.5). Таким чином, за досліджуваних умов  $\text{Co}(\text{OH})_2$  не розчиняється при додаванні до реакційної суміші гідразину і, через високий окислювально-відновний потенціал напівреакції



не бере участі в процесі зародження нової фази.

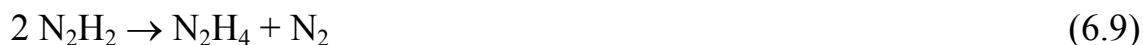
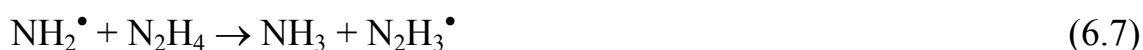
Таблиця 6.5

Значення констант стійкості комплексів Ni і Co з гідрaziном [472]

Комплекс	$K$	$\log(K)$	Комплекс	$K$	$\log(K)$
$[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)]^{2+}$	$1.9 \cdot 10^5$	4.3	$[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)]^{2+}$	$2.5 \cdot 10^1$	1.4
$[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]^{2+}$	$4.5 \cdot 10^6$	6.7	$[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_2]^{2+}$	$6.2 \cdot 10^2$	2.8
$[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]^{2+}$	$1.7 \cdot 10^{10}$	10.2	$[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_3]^{2+}$	$1.5 \cdot 10^4$	4.2
$[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_4]^{2+}$	$1.6 \cdot 10^9$	9.2	$[\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_4]^{2+}$	$3.6 \cdot 10^5$	5.5

Тому швидкість нуклеації лінійно залежить від початкової концентрації  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  в реакційній суміші.

Відомо, що відновлення металів гідрaziном [201, 202], а також каталітичний розклад  $\text{N}_2\text{H}_4$  [473, 474] є вільно-радикальними ланцюговими реакціями і відбуваються з утворенням вільних радикалів ( $\text{N}_2\text{H}_3^\bullet$ ,  $\text{NH}_2^\bullet$  тощо), їх рекомбінації та утворенням активних короткоживучих проміжних продуктів таких як диімід і тетразан:



Всі наведені в (6.5) – (6.10) проміжні продукти є більш активними відновниками, ніж гідразин, і можуть відновлювати  $\text{Co}(\text{OH})_2$ . Водночас, у випадку біметалевих Ni-Co-NPs спостерігали виділення  $\text{NH}_3$  (табл. 6.2). Це означає, що заміщення нікелю на кобальт в реакційній суміші змінює хімію окислення і розпаду гідразину, а тому цей факт може бути причиною зростання швидкості росту у випадку біметалевих Ni-Co-NPs.



Отримані кінетичні дані добре узгоджуються з результатами дослідження морфології та структури Ni-Co-NPs. Так, розмір отриманих частинок визначається швидкостями зародження, росту та агломерації. У дослідженому випадку швидкість зародження наночастинок дещо зменшується в межах вмісту Co від 0 до 50 %, а швидкість їх росту різко зростає. Таким чином, у випадку Ni<sub>100</sub> імовірними є процеси агломерації нанокластерів нікелю з подальшим вторинним ростом агломератів. Відповідно, отримані частинки характеризуються широкою гістограмою PSD (рис. 6.4). І навпаки, у випадку Ni<sub>50</sub>Co<sub>50</sub> через високу швидкість росту частинок процеси агломерації є мінорними, що й призводить до зменшення розміру частинок та підвищення їх однорідності (табл. 6.3).

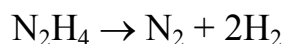
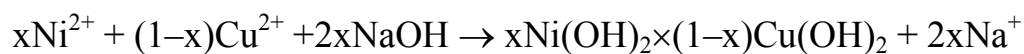
Подальше збільшення вмісту кобальту в реакційній суміші до 75 % практично не впливає на швидкості росту наночастинок. Отже, у випадку Ni<sub>25</sub>Co<sub>75</sub>, агломерація частинок є також незначною, що підтверджується правильною кулеподібною формою частинок (рис. 6.3). Однак, через зменшення вмісту Ni, швидкість зародження знижується і, відповідно, спостерігається широкий лог-нормальний PSD (табл. 6.3), а також неоднорідний склад частинок (табл. 6.4).

## 6.2 Синтез і властивості біметалевих наночастинок Ni-Cu [475]

### 6.2.1 Синтез Ni-Cu-NPs

Розширення спектру можливих комерційних застосувань наноматеріалів вимагає зниження їх вартості. Це означає, що технології синтезу (які в більшості випадків визначають кінцеву вартість продуктів) та виділення наночастинок повинні бути швидкими, простими і, за можливості, не включати дорогих речовин та шкідливих викидів. Тому для синтезу Ni-Cu-NPs ми обрали простий «*one-pot*» метод синтезу, який описаний раніше для синтезу NiNPs і включає наступні процедури: (1) змішування розчинів Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> і

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  в етиленгліколі; (2) осадження гідроксидів металів гідроксидом натрію і (3) відновлення отриманої пульпи надлишком гідразину:



До переваг такого способу синтезу можна віднести дешевизну і доступність реактивів; високу конверсію реакції (~100 %, з використанням фотоколориметрії встановлено, що супернатант не містить залишків іонів металів); легкість виділення отриманих продуктів з використанням зовнішнього магнітного поля. Додатково слід зазначити, що незважаючи на використання гідразину як відновника, газоподібні продукти реакції містять лише азот та водень, тобто під час синтезу не відбувається викидів шкідливих газів в атмосферу, а використаний етиленгліколь може бути регенований його перегонкою.

Ni-Cu-NPs отримували за наступних вихідних умов:  $t = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ ; об'єм реакційної суміші – 35 мл; співвідношення вода / етиленгліколь становило 1 / 2,5;  $v(\text{NaOH}) = 50$  ммоль;  $v(\text{N}_2\text{H}_4) = 200$  ммоль; загальна кількість  $v(\text{Ni} + \text{Cu}) = 25$  ммоль; мольне співвідношення  $\text{Ni}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$  становило 4/1, 3/1 та 1/1; вихід нанопорошку у всіх випадках становив  $1,5 \pm 0,1$  г. Слід зазначити, що за даних умов відновлення суміші гідроксидів нікелю і міді гідрaziном відбувається протягом кількох секунд і супроводжується бурхливим виділенням газу, а тому дослідження кінетики формування Ni-Cu-NPs є надзвичайно ускладненим.

### 6.2.2 Властивості Ni-Cu-NPs

Всі отримані біметалеві Ni-Cu-NPs досліджені з використанням методу порошкової дифракції X-променів (рис. 6.8). Виявлено, що нанопорошки складу  $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}$  та  $\text{Ni}_{75}\text{Cu}_{25}$  практично не містять домішок нецільових продуктів,

тоді як  $\text{Ni}_{50}\text{Cu}_{50}$  містить незначну кількість  $\text{Cu}_2\text{O}$ , що можна пояснити частковим окисленням міді киснем повітря під час зберігання продуктів. Незначне окислення  $\text{Ni}_{50}\text{Cu}_{50}$  також непрямо підтверджується SEM (*vide infra*, рис. 6.10) наявністю нечітких, «змазаних» контурів наночастинок на відміну від решти зразків.

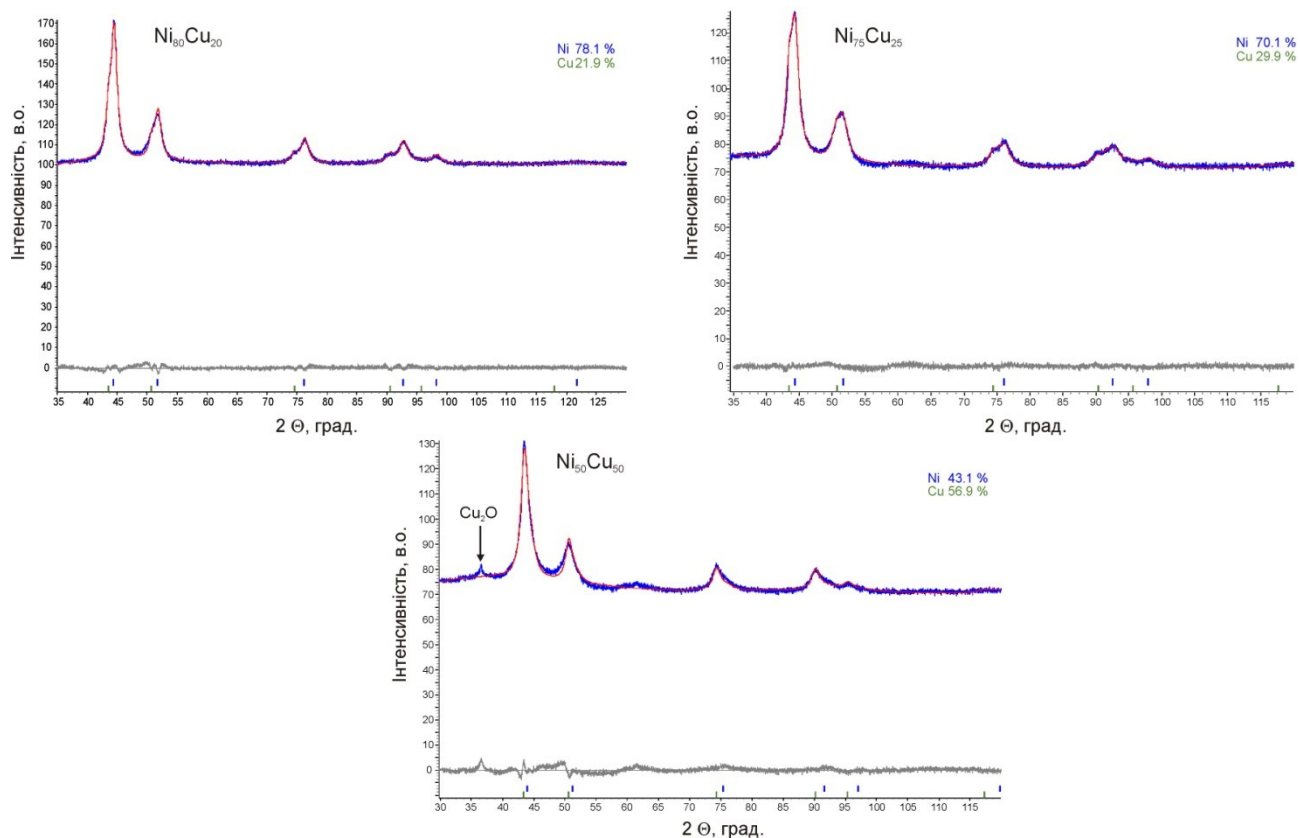


Рис. 6.8. X-променеві дифрактограми Ni-Cu-NPs. Cu-K $\alpha$  випромінювання

В табл. 6.6 наведено результати уточнення кристалографічних параметрів для нанопорошку складу  $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}$ , а розраховані фазові склади, значення параметрів комірки та розміри кристалітів Ni-Cu-NPs узагальнені в табл. 6.7. Показано, що склад отримуваних Ni-Cu-NPs близький до складу відповідних вихідних реакційних сумішей.

Таблиця 6.5

Результати уточнення кристалографічних параметрів Ni<sub>80</sub>Cu<sub>20</sub>

Параметр	Фаза 1 – Ni	Фаза 2 – Cu
Space group	Fm $\bar{3}$ m	Fm $\bar{3}$ m
Об'єм ґратки, Å <sup>3</sup>	43.889(8)	46.438(17)
Вміст, % мас.	78.1(4)	21.9(4)
Розмір кристаліта, нм	9.24(6)	9.33(17)
Густина кристалу, г/см <sup>3</sup>	8.8827(17)	9.089(3)
Параметр ґратки a, Å	3.5274(2)	3.5944(4)
Положення атома	Ni в 4a 0,0,0	Cu в 4a 0,0,0

Таблиця 6.7

Структурні характеристики отриманих Ni-Cu-NPs

Параметр	Зразок		
	Ni <sub>80</sub> Cu <sub>20</sub>	Ni <sub>75</sub> Cu <sub>25</sub>	Ni <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub>
Розмір частинок (SEM), нм	30–100	25–60	25–70
Вміст Ni (XRD), % мас.	78.1(4)	70.1(7)	43(2)
Параметр ґратки (Ni), Å	3.5274(2)	3.5341(5)	3.560(4)
Розмір кристаліта (Ni), нм	9.24(6)	9.8(3)	9.5(2)
Параметр ґратки (Cu), Å	3.5944(4)	3.5977(7)	3.606(4)
Розмір кристаліта (Cu), нм	9.33(17)	16.2(11)	9.5(2)

Зі зростанням вмісту міді в зразках спостерігається деяке збільшення параметрів ґратки для Cu та зменшення параметрів ґратки Ni (рис. 6.9).

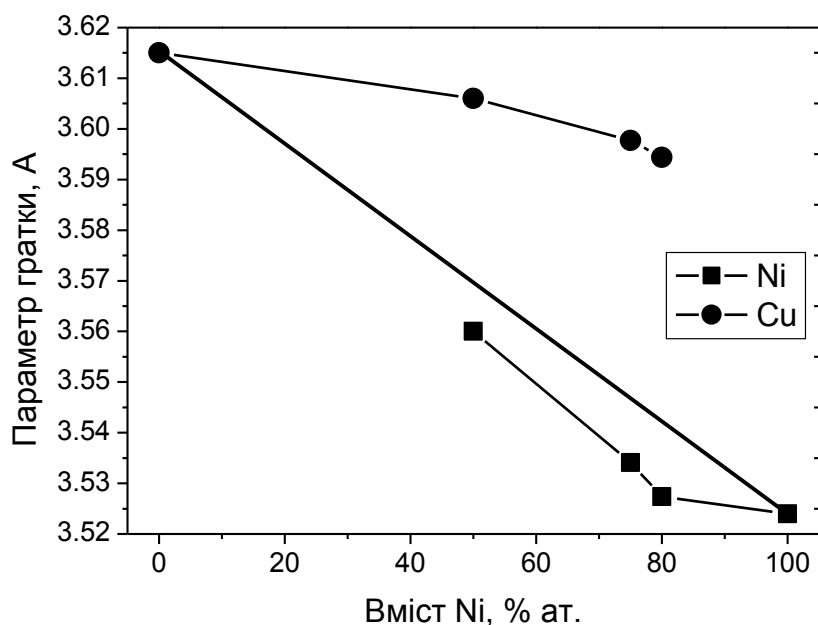


Рис. 6.9. Параметри ґратки компонентів на основі Ni і Cu синтезованих Ni-Cu-NPs. Параметри ґратки для Ni і Cu наведені згідно з [476]

Даний факт може вказувати на утворення двох типів частинок: твердого розчину Ni в Cu і твердого розчину Cu в Ni. Наприклад, згідно з уточненими значеннями параметрів ґратки, наопорошок  $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}$  може складатися з фаз  $\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{75}$  ( $a = 3,594 \text{ \AA}$ ) і  $\text{Ni}_{95}\text{Cu}_5$  ( $a = 3,527 \text{ \AA}$ ). Слід зазначити, що в бінарній системі Ni – Cu безперервний твердий розчин Ni-Cu є стабільним лише за температури вище  $355 \text{ }^\circ\text{C}$  [477], а за нижчих температур утворюються два твердих розчини Ni(Cu) і Cu(Ni) кубічної структури.

З використанням SEM (рис. 6.10, Додаток Ж, рис. Ж.1 – Ж.3) встановлено, що розмір Ni-Cu-NPs незначно зменшується із збільшенням вмісту міді у вихідній реакційній суміші. Водночас, слід зазначити, що отримані нанопорошки характеризуються високою полідисперсністю (табл. 6.7), що вказує на переважання процесів агломерації під час росту Ni-Cu-NPs.

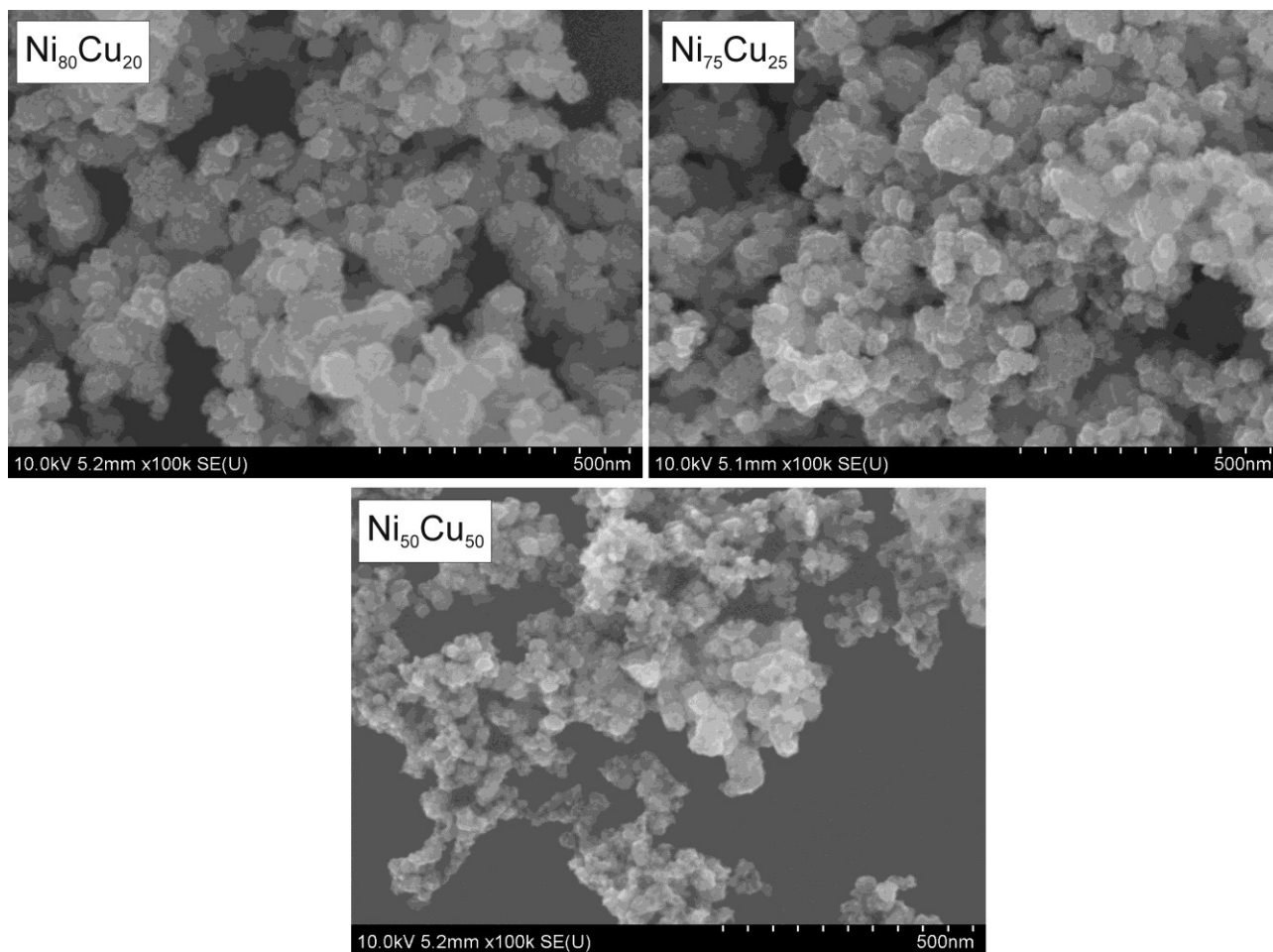
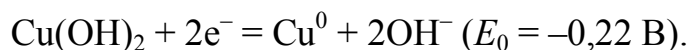
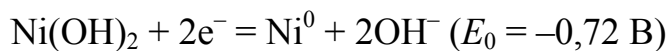


Рис. 6.10. SEM-зображення Ni-Cu-NPs

Деяке зменшення розмірів наночастинок із збільшенням вмісту міді у вихідній реакційній суміші, а також висока ступінь агломерації отриманих зразків може бути викликано низькою термодинамічною сумісністю Ni і Cu та істотною різницею окислювально-відновних потенціалів напівреакцій:



Така різниця означає, що відновлення  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  гідратином відбувається значно легше порівняно з  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , тобто швидко утворюються невеликі нанокластери міді, які можуть відігравати роль центрів кристалізації для осадження нікелю. Відповідно, висока концентрація зародків і/або невеликих нанокластерів в реакційній суміші сприяє їх агломерації.

$\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}$  і  $\text{Ni}_{75}\text{Cu}_{25}$  досліджені з використанням методу низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту (рис. 6.11).

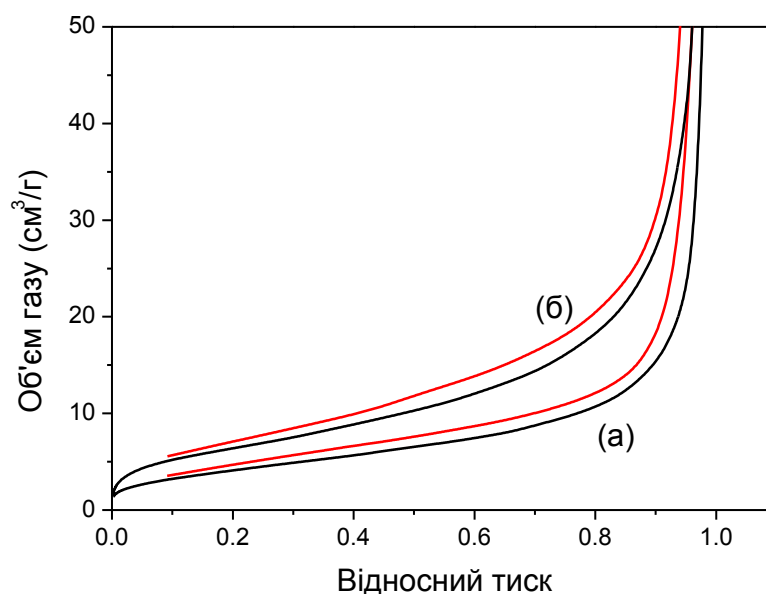


Рис. 6.11. Криві низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту  $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}$  (а) і  $\text{Ni}_{75}\text{Cu}_{25}$  (б)

Встановлено, що значення питомої поверхні нанопорошків становлять 15.9, і 23.8  $\text{m}^2/\text{г}$  для  $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}$  і  $\text{Ni}_{75}\text{Cu}_{25}$  відповідно (Додаток Ж, рис. Ж.4, Ж.5), що задовільно узгоджується із спостережуваним зменшенням розмірів частинок Ni-Cu-NPs із збільшенням вмісту міді (табл. 6.7). Додатково слід зазначити, що зважаючи на слабо виражений гістерезис кривих адсорбції-десорбції (рис. 6.11), отримані зразки можна вважати непористими.

Отримані Ni-Cu-NPs детально досліджені з використанням методу енергодисперсійної X-променевої спектроскопії. Як видно з рис. 6.12, розподіл Ni і Cu в отриманих зразках є майже однорідним. Водночас, для випадку  $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}$  спостерігається підвищений вміст нікелю (зелена лінія) на границях частинки і деяке зростання вмісту міді (червона лінія) в її центрі.

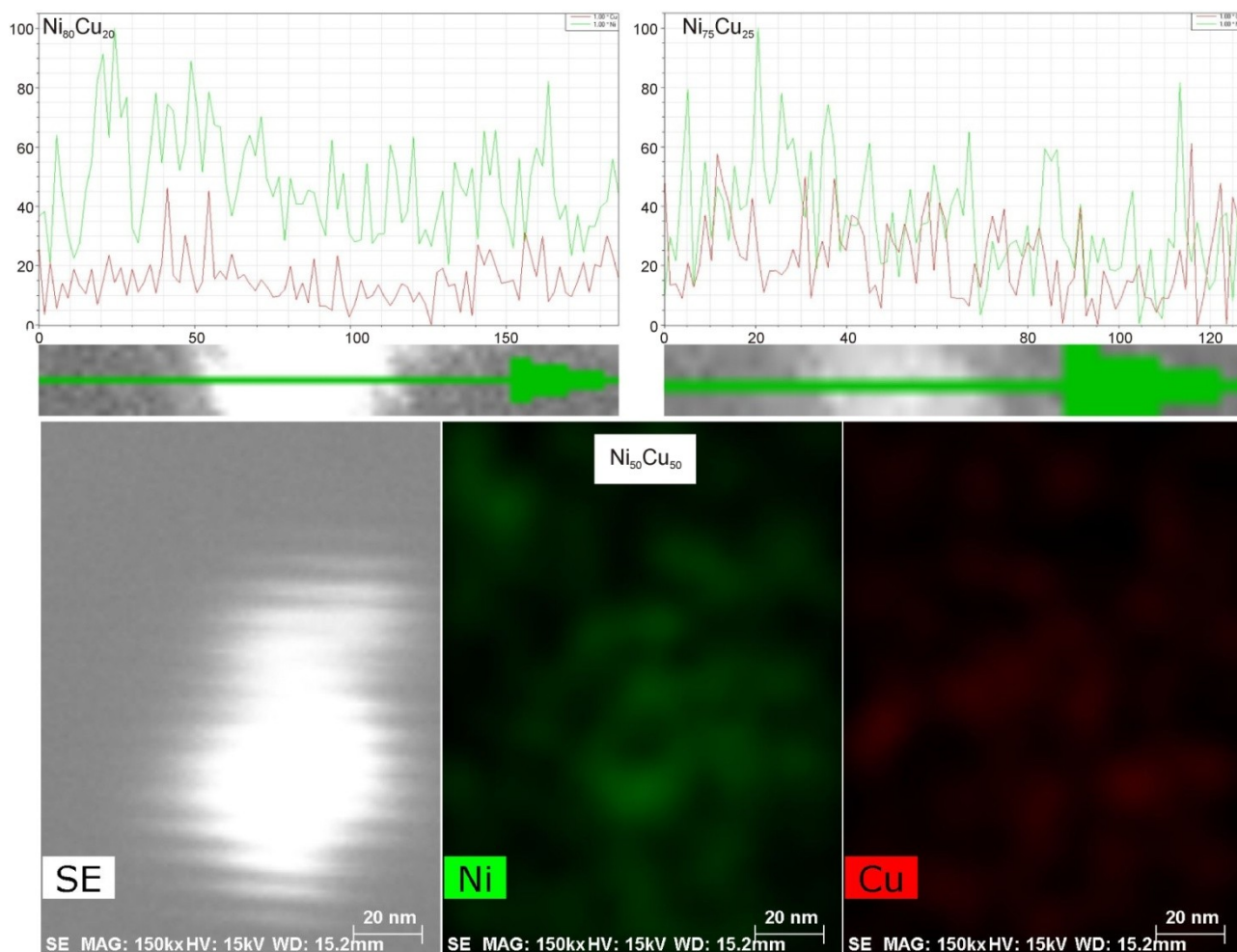


Рис. 6.12. Розподіл Ni і Cu в індивідуальних частинках Ni-Cu-NPs

Даний факт дозволяє розглядати  $\text{Ni}_{80}\text{Cu}_{20}$  як наночастинки типу «ядро-оболонка», роль ядра в яких може відігравати фаза  $\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{75}$ , а оболонки –  $\text{Ni}_{95}\text{Cu}_5$  (*vide supra*). Таке спостереження добре узгоджується з наведеним вище припущенням про те, що зародками Ni-Cu-NPs можуть слугувати невеликі нанокластери міді, на поверхні яких відбувається кристалізація нікелю.



### 6.3 Синтез біметалевих наноструктур Ni@Ag за методом контактного осадження [478, 479]

Одним з швидких і простих методів синтезу біметалевих наносистем є контактне осадження або цементация, яка дозволяє одержувати різні цікаві наноструктури як на поверхні жертовного металу [479], так і зокрема типу «ядро-оболонка». Однак, незважаючи на перспективу цього методу отримання поліметалевих наноструктур, особливості реакції цементации за участі металевих наночастинок вивчені недостатньо.

Тому за методом прямої потенціометрії досліджена кінетика відновлення іонів срібла наночастинами нікелю і вплив умов синтезу на характеристики утворюваних наноструктур.

#### 6.3.1 Кінетичні закономірності контактного осадження срібла наночастинами нікелю

Біметалеві наноструктури Ni@Ag отримували за методом контактного осадження нітрату срібла на поверхні наночастинок нікелю у воді за відсутності поверхнево-активних речовин при 25 °С. Вихідна концентрація NiNPs становила 4 г/л. Зміну концентрації іонів срібла з часом фіксували за методом прямої потенціометрії з використанням іонселективного електроду «ЕЛІС–131 Ag». Для проведення досліджень вибраний зразок NiNPs, отриманий при 70 °С в середовищі вода/ЕГ за їх об'ємного співвідношення 44/56. Характеристики NiNPs наведені в табл. 5.4, рядок № 3.

Виявлено (рис. 6.13), що у всіх випадках кількість відновленого срібла є практично однаковою – близько 0,01 моль/л, тобто у випадку (а) конверсія за сріблом становить ~85 %, у випадку (б) – ~20 %, а у випадку (в) – ~10 %. Даний факт вказує на те, що за всіх умов проведення експерименту з іонами срібла реагує однакова кількість нікелю, тобто можна припустити, що іони срібла відновлюються лише на активних центрах поверхні нікелю, після чого вони блокуються металевим сріблом або пасивуються з утворенням оксидної плівки.

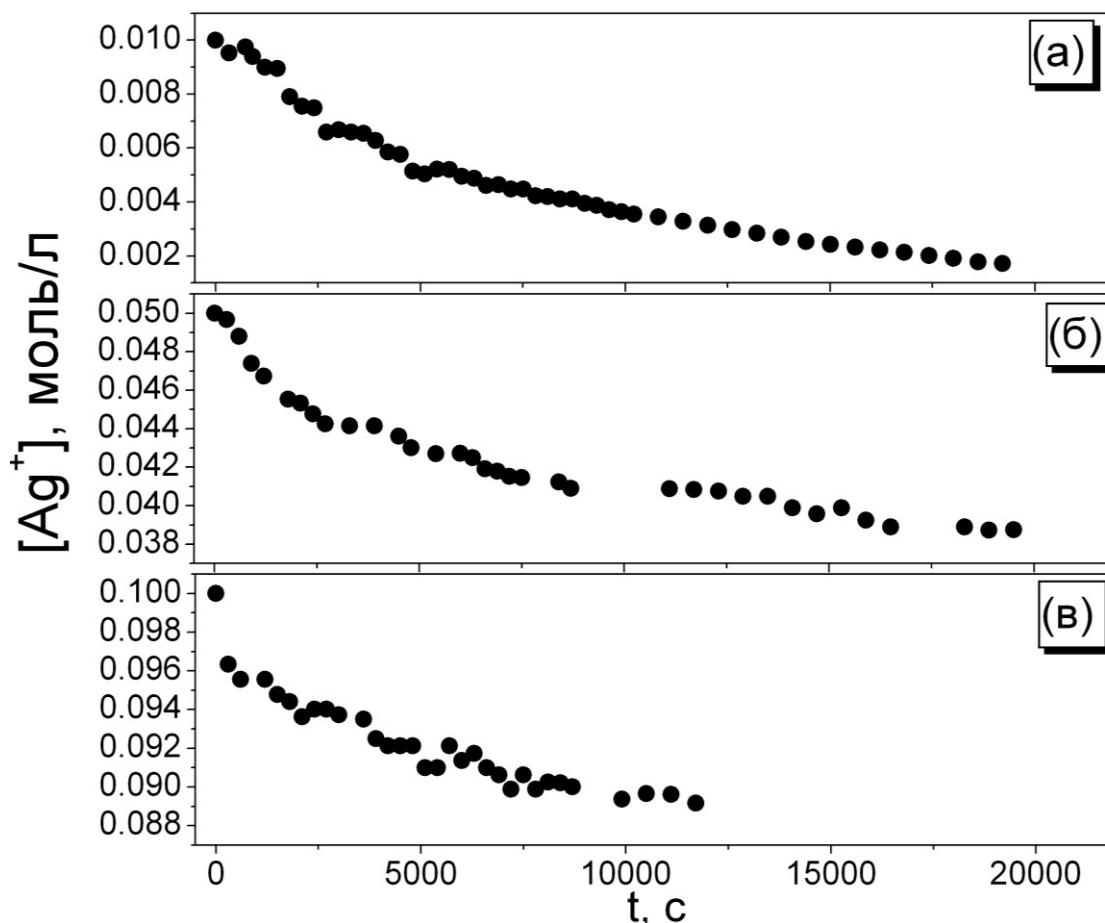
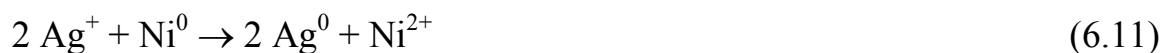


Рис. 6.13. Кінетичні криві відновлення іонів срібла за вихідної концентрації  $\text{AgNO}_3$  0,01 (а), 0,05 (б) і 0,1 (в) моль/л

Такі значення конверсії реакції підтверджені фотоколориметрично за значеннями оптичної густини розчину при 670 нм. Після закінчення реакції у всіх випадках визначені концентрації іонів  $\text{Ni}^{2+}$  в реакційній суміші співпадали з розрахованими за рівнянням реакції (6.11).



Згідно з класичними уявленнями, швидкість цементації описується як

$$K = \frac{I \cdot A}{z \cdot F}, \quad (6.12)$$

де  $I$  – сила струму,  $A$  і  $z$  – атомна маса і валентність металу відповідно,  $F$  – число Фарадея.

Однак, в досліджуваній системі безпосереднє вимірювання потенціалів електродів мікро- і наногальванічних елементів є неможливим, а тому для опису кінетики цементації срібла використана псевдогомогенна модель [285, 286, 289, 291–294]:

$$-\frac{d[\text{Ag}^+]}{dt} = K[\text{Ag}^+][\text{Ni}^0]. \quad (6.13)$$

Зважаючи на те, що результати фотоколориметричного визначення іонів нікелю і потенціометричного визначення іонів срібла збігаються, концентрацію нікелю можна записати як функцію біжучої концентрації іонів срібла:

$$[\text{Ni}^0] = [\text{Ni}^0]_0 - \frac{[\text{Ag}^+]_0 - [\text{Ag}^+]}{2} \quad (6.14)$$

Тут за  $[\text{Ni}^0]_0$  приймаємо вихідну концентрацію «активних центрів» на поверхні NiNPs.

Після підстановки (6.14) в (6.13) та інтегрування, отримаємо рівняння для опису зміни концентрації іонів срібла з часом:

$$\frac{1}{[\text{Ag}^+]} = y_0 + A \exp\{t/\tau\}, \quad (6.15)$$

$$\text{де } y_0 = \frac{1}{2[\text{Ni}^0]_0 - [\text{Ag}^+]_0}, \quad A = \frac{2[\text{Ni}^0]_0}{[\text{Ag}^+]_0(2[\text{Ni}^0]_0 - [\text{Ag}^+]_0)},$$

$$\tau = \frac{1}{K(2[\text{Ni}^0]_0 - [\text{Ag}^+]_0)t}.$$

Розраховані за анаморфозами кінетичних кривих (рис. 6.14) значення  $K$  і  $[\text{Ni}^0]_0$  наведені в табл. 6.8.

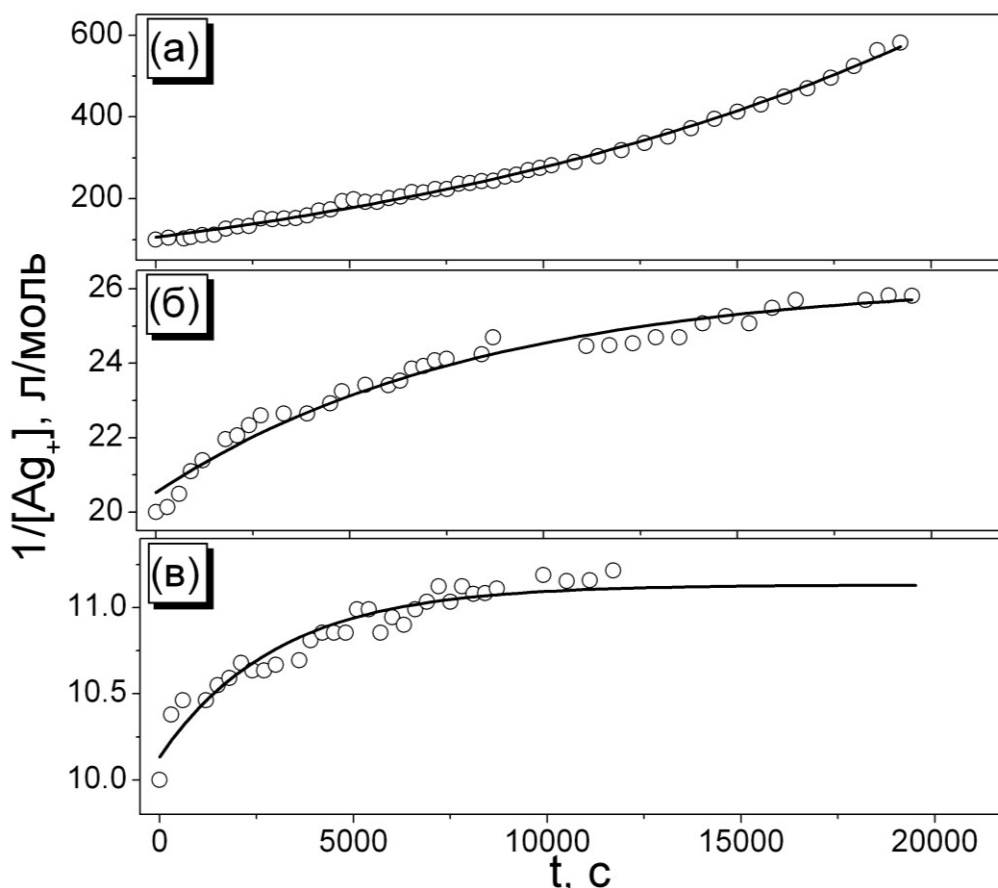


Рис. 6.14. Анаморфози кінетичних кривих цементації іонів срібла в координатах рівн. (6.15) за вихідної концентрації  $\text{AgNO}_3$  0,01 (а), 0,05 (б) і 0,1 (в) моль/л

Таблиця 6.8

Кінетичні параметри відновлення іонів срібла NiNPs

$[\text{Ag}^+]_0$ , моль/л	$y_0$	A	$\tau$	$[\text{Ni}^0]_0$ , моль/л	K, моль <sup>-1</sup> ·л·с <sup>-1</sup>
0,01	$-(79 \pm 19)$	$185 \pm 16$	$15300 \pm 1800$	0,011	0,0052
0,05	$26 \pm 2$	$-(5,5 \pm 0,2)$	$-(8250 \pm 970)$	0,0058	0,0032
0,1	$11,2 \pm 0,6$	$-(1,1 \pm 0,1)$	$-(3030 \pm 770)$	0,0054	0,0037

Як видно з рис. 6.14 у випадку  $[\text{Ag}^+]_0 < 2[\text{Ni}^0]_0$  анаморфоза кінетичної кривої описується зростаючою експонентою, а у випадку  $[\text{Ag}^+]_0 > 2[\text{Ni}^0]_0$  – спадаючою. Однак, незважаючи на це, розраховані значення K і  $[\text{Ni}^0]_0$  (табл. 6.8) відрізняються незначно і знаходяться в межах похибки експерименту.

### 6.3.2 Властивості біметалевих наноструктур Ni@Ag

Отримані біметалеві нанопорошки досліджені з використанням енергодисперсійної спектроскопії, TEM та XRD.

Таблиця 6.9

Елементний склад біметалевих наноструктур Ni@Ag

[Ag <sup>+</sup> ] <sub>0</sub> , моль/л	За результатами потенціометрії		За результатами EDS	
	Ni, % мас	Ag, % мас.	Ni, % мас	Ag, % мас.
0,01	80,4	19,6	80,7	19,3
0,05	75,1	24,9	79,8	20,2
0,1	75,8	24,2	82,5	17,5

Встановлено (табл. 6.9), що у всіх досліджених випадках вміст срібла в кінцевому продукті є однаковим, що добре узгоджується з даними потенціометрії. Зважаючи на те, що кінцевий продукт відділявся від реакційної суміші магнітом, даний факт вказує на формування власне деяких біметалевих наноструктур, в яких нікель і срібло поєднані між собою.

Водночас, аналіз результатів TEM свідчить про те, що при низькій вихідній концентрації AgNO<sub>3</sub>, срібло кристалізується у вигляді нанопластинок товщиною 8 нм (рис. 6.15), а при високій концентрації утворюються нанострижні срібла з включеннями нікелю, про що свідчить наведений на рис. 6.16 (г) ED-спектр окремого нанострижня.

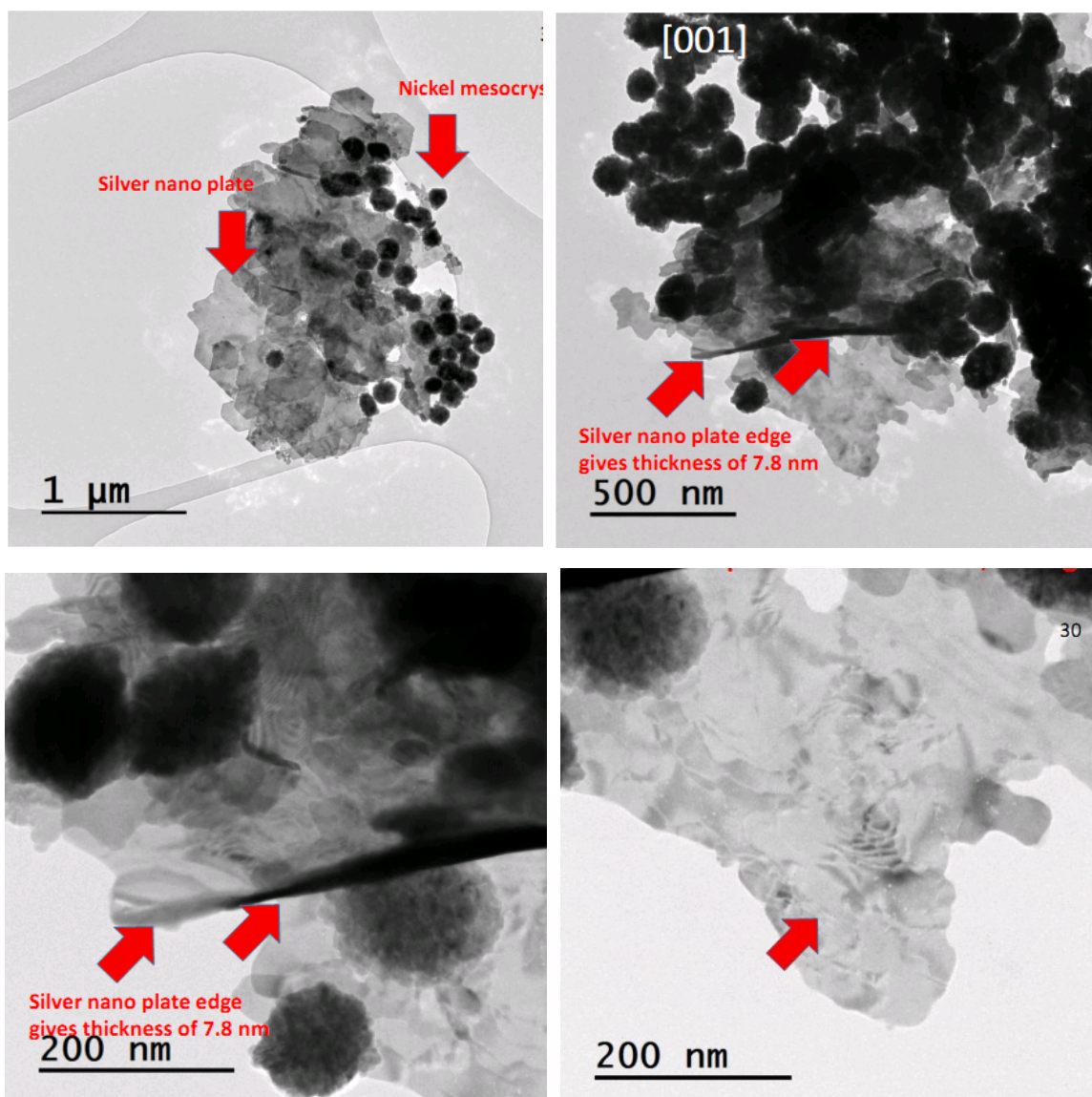


Рис. 6.15. ТЕМ-зображення біметалевих наноструктур Ni@Ag отриманих за вихідної концентрації  $\text{AgNO}_3$  0,01 моль/л

Імовірно, таке явище можна пояснити швидким блокуванням активних центрів нікелю через високу швидкість нуклеації при високій концентрації срібла. І навпаки, при низькій концентрації срібла відбувається поступове розчинення і пасивація активних центрів нікелю. В такому випадку, оскільки ми маємо справу з короткозамкненим гальванічним елементом, срібло буде катодом, тобто зарядженим негативно, а нікель – розчинним анодом. Відповідно катіони срібла будуть приєднуватися до катода і це є причиною формування нанопластинок срібла за низьких концентрацій  $\text{AgNO}_3$ .

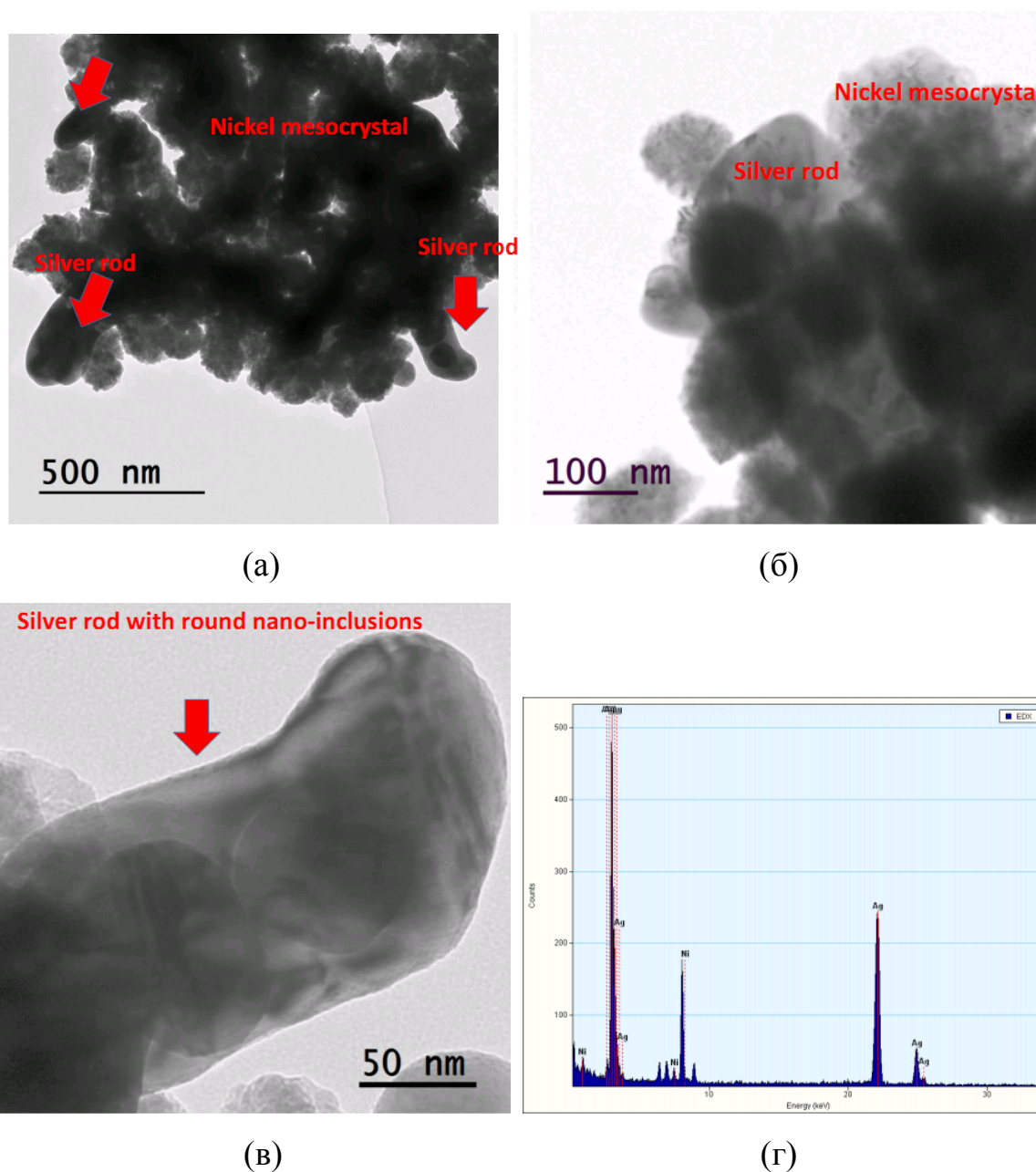


Рис. 6.16. ТЕМ-зображення біметалевих наноструктур Ni@Ag (а – в) отриманих за вихідної концентрації  $\text{AgNO}_3$  0,1 моль/л і ED-спектр (г) нанострижня, наведеного на (в)

Аналіз X-променевої дифрактограми нанопорошку Ni@Ag отриманого за вихідної концентрації  $\text{AgNO}_3$  0,01 моль/л (рис. 6.17) вказує на те, що отриманий зразок є двофазним, при чому вміст Ag в ньому становить 18 % мас., що добре узгоджується з даними, наведеними в табл. 6.9.

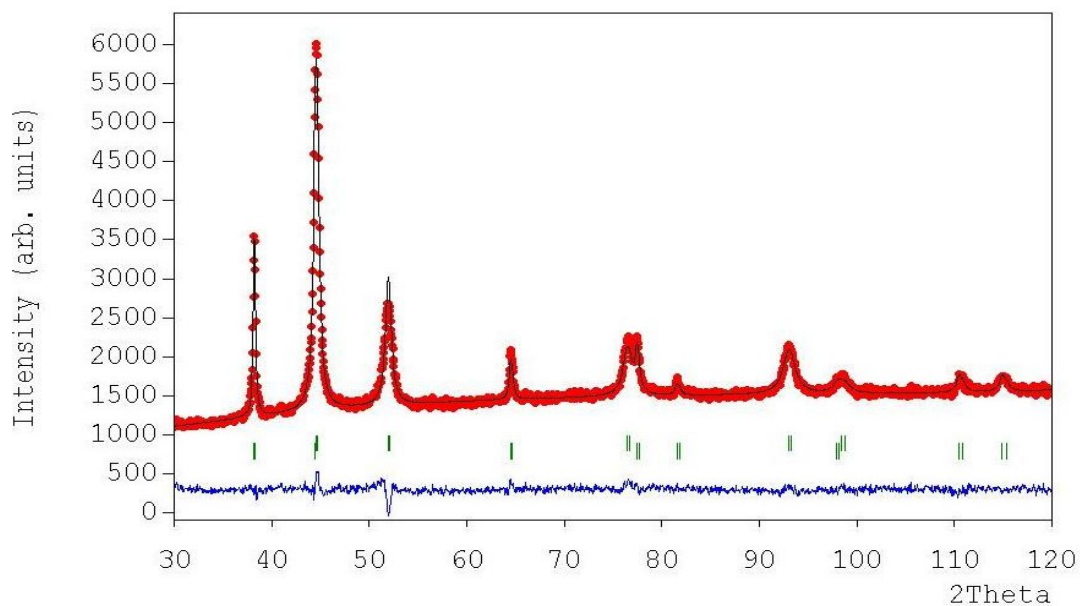


Рис. 6.17. X-променева дифрактограма нанопорошку Ni@Ag отриманого за вихідної концентрації  $\text{AgNO}_3$  0,01 моль/л

Водночас, на дифрактограмі не виявлено піків, які б вказували на наявність оксидів чи гідроксидів нікелю або срібла. Це свідчить про те, що отримані наноструктури є стійкими до окислення, а тому можуть знайти широке практичне застосування.

#### 6.4 Висновки до Розділу 6

Загалом в Розділі 6 наведені приклади апробації різних за природою способів синтезу біметалевих наночастинок Ni-M. Показані основні проблеми, які виникають при дослідженні кінетики і механізмів формування таких наносистем, як то паралельний перебіг кількох хімічних реакцій (Ni-Co), надзвичайно висока швидкість реакції (Ni-Cu), а також чутливість кінетичних досліджень до властивостей та чистоти вихідних субстратів (Ni-Ag). Водночас, порівняльний аналіз окремих кінетичних параметрів процесів та властивостей отримуваних наносистем дозволяє напівякісно оцінити шляхи їх формування. Наприклад, за «one-pot» синтезу біметалевих наночастинок отримувані продукти є багатофазними; за великої різниці між окисно-відновними потенціалами металів-співкомпонентів, поряд з наноструктурами із



статистичним розподілом компонентів можливим є отримання структур типу «core-shell», при чому центром нуклеації і, відповідно, ядром такої структури буде метал з вищим значенням окисно-відновного потенціалу. Що ж стосується двостадійного способу синтезу біметалевих наносистем за методом гальванічного заміщення, то одним з визначальних факторів, які впливатимуть на склад і структуру отриманого продукту є дисперсність та чистота субстрату (або «жертвовного» металу), тобто кількість здатних до заміщення активних центрів.

Водночас, зважаючи на представлені результати, подальші систематичні дослідження кінетики і механізмів формування, а також властивостей біметалевих наносистем є надзвичайно перспективним напрямом сучасної фізичної і нанохімії як з фундаментальної, так і з прикладної точок зору.

## **РОЗДІЛ 7 ПРИКЛАДНІ АСПЕКТИ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВІ КОБАЛЬТУ, НІКЕЛЮ, МІДІ ТА СРІБЛА**

Сучасні геополітичні тенденції зумовлюють необхідність докорінного підвищення науково-технічного рівня економіки України. Впровадження нових передових технологій є запорукою економічного зростання будь-якої економічно високорозвиненої країни. За багатьма прогнозами розвиток світової науки XXI століття визначатимуть нанотехнології, подібно до того, як відкриття атомної енергії, винахід лазера і транзистора свого часу окреслили обрис XX століття [480]. На сьогодні немає жодного сумніву в тому, що впродовж найближчих десятиріч саме розвиток області нанотехнологій стане однією з основних рушійних сил нової науково-технічної революції, яка, в свою чергу, приведе до суттєвих змін в багатьох галузях промисловості та енергетики, будівництва і сільського господарства, медицини та охорони довкілля, військово-промислового комплексу, тощо. Таким чином, новітні нанотехнології поряд з інформаційними технологіями та біотехнологіями є міцним фундаментом науково-технічного розвитку XXI століття, який за своїми масштабами є набагато бурхливішим, ніж науково-технічний розвиток, зумовлений науковими відкриттями XX століття. Можливості, які дають нанотехнології, дозволяють проводити маніпуляції з речовинами на рівні нанометра, що означає можливість керування фізичними, хімічними і біологічними процесами на молекулярному рівні. А, отже, є можливість створювати принципово нові матеріали, прилади, медичні препарати, розробляти нові технологічні процеси, тощо.

Тому метою даного розділу було дослідити перспективи можливого прикладного використання моно- та біметалевих наноструктур на основі кобальту, нікелю, міді та срібла.

7.1 Наночастинки на основі нікелю як додатки до електродів нікель-метал-гідридних батарей [475, 481, 482]

Нікель-метал-гідридні (Ni-MH) батареї є перспективними системами збереження енергії, які мають багато переваг, таких як хороша здатність до перезаряду / перерозряду, висока ємність, висока щільність енергії, тривалий термін служби та екологічність. Для покращення експлуатаційних характеристик до складу матеріалу негативного електрода Ni-MH додають мікро- та нанопорошки металів, зокрема d-елементів (Ni, Co, Cu) [350, 483-485], які, разом з підвищенням електропровідності композиту, володіють власною розрядною ємністю [486, 487]. Варто зазначити, що вивчення водень-сорбційних властивостей нікелю та його сплавів розпочались у 1958 році, а саме із відкриття гідриду нікелю, отриманого електрохімічним методом під час електролізу водного розчину сірчаної кислоти [488]. Однак, незважаючи на довгу історичну ретроспективу, дослідження поглинання водню наноструктурами на основі d-елементів, зокрема нікелю, є актуальними і на даний час.

#### 7.1.1 Електрохімічне гідрування-дегідрування NiNPs

Для дослідження водень-сорбційних властивостей були використані нанопорошки нікелю, методи синтезу і характеристики яких описані в Розділах 3.5 і 5.2, а також комерційні зразки карбонільного нікелю (Ni-CO), нанопорошку нікелю з середнім розміром частинок 90 нм (Ni-90) та синтезованого нікелю Ранея (Ni-R). Основні характеристики (розмір частинок  $d$ , розмір кристалітів  $L$ , розмір первинних неоднорідностей  $d_1$ (SAXS), а також питома поверхня  $S_A$  і  $S_{Calc}$  та пористість  $P$ ) використаних для досліджень зразків нікелю наведені в табл. 7.1, а результати детального аналізу структури та морфології Ni-CO, Ni-90 і Ni-R, а також умови синтезу Ni-R наведені в Додатку II.

Таблиця 7.1

Властивості використаних для електрохімічних досліджень зразків нікелю

Зразок	d(SEM), нм	L(XRD), нм	$d_1$ (SAXS), нм	$S_A$ , м <sup>2</sup> /г	P, см <sup>3</sup> /г	$S_{Calc}$ , м <sup>2</sup> /г
Ni-CO	100...1 000	190	—			
Ni-90	~90	97	70	7.98	0.10	5.6
Ni-R	10 000...50 000	5.8	5.0	2.85	0.01	—
Ni-1	200 ± 130	7.6	6	—	—	2.1
Ni-2	130 ± 90	12.1	—	—	—	3.1
Ni-3	170 ± 50	15	5	8.70	0.06	3.4
Ni-4	200 ± 50	17	—	—	—	3.0
Ni-5	145 ± 55	17.2	8	7.12	0.05	3.7

Водень-сорбційні властивості порошків нікелю проводили на експериментальній базі відділу водневих технологій та матеріалів альтернативної енергетики Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України.

Як видно із розрядних кривих (рис. 7.1, а), всі синтезовані нанопорошки характеризують помітною розрядною ємністю (табл. 7.2).

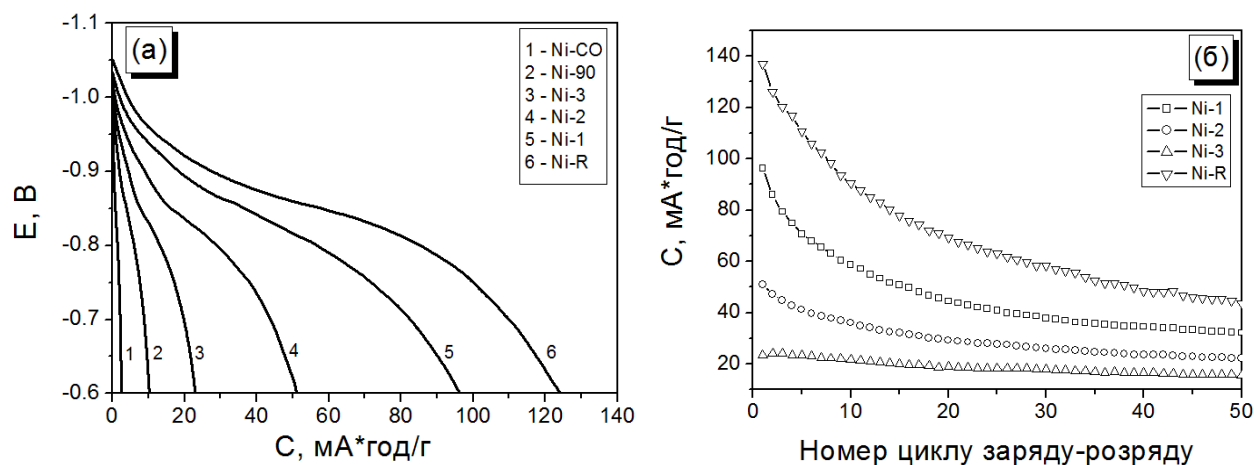


Рис. 7.1. Розрядні криві порошків нікелю (а) та циклічна стабільність електродів на їх основі (б)

Відомо, що здатність нікелю до поглинання та/або проникнення водню (як з газоподібної фази [489], так і для електрохімічного генерованого Н [490]) залежить від розміру зерен. Наприклад, коефіцієнт дифузії водню для зразка нікелю з зернами 25 мкм у 1,5 рази вище, ніж для зразка з розміром зерен 150 мкм [491]. Також виявлено, що проникність водню знижується після відпалу нікелевої фольги в результаті збільшення розміру зерен [492]. Такий ефект зазвичай пояснюється міграцією та/або адсорбцією водню через межі зерен [493, 494]. Тому під час планування досліджень нами припускалася кореляція між розміром NiNPs та розрядною ємністю електродів на їх основі. Однак виявлено, що максимальна (початкова) розрядна ємність ( $C_{max}$ ) досліджених порошків нікелю не залежить ні від розміру частинок, ні від величини їх питомої поверхні (див. табл. 7.1, 7.2). Наприклад, максимальна розрядна ємність Ni-90 (середній діаметр частинок 90 нм,  $S_A = 7,98 \text{ м}^2/\text{г}$ ) є в 2 рази нижчою, ніж для Ni-3 (середній діаметр частинок 170 нм,  $S_A = 8,7 \text{ м}^2/\text{г}$ ) і більш ніж у 10 разів нижча порівняно з Ni-R (діаметр частинок 10...50 мкм,  $S_A = 2,85 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Таблиця 7.2

## Розрядні характеристики порошків нікелю

Зразок	$C_{max}$ , мАгод/г	NiH <sub>x</sub> , x <sub>max</sub>	$C_{50}$ , мАгод/г	S <sub>50</sub> , %
Ni-CO	2.5	0.005	—	—
Ni-90	10.2	0.022	9 (50)	91 (50)
Ni-R	137	0.3	44 (50)	32 (50)
Ni-1	96	0.210	33 (50)	34 (50)
Ni-2	51	0.112	22 (50)	43 (50)
Ni-3	24	0.053	16 (50)	64 (50)
Ni-4	25	0.055	15 (50)	60 (50)
Ni-5	19	0.042	14 (50)	72 (50)

Тому ми припустили, що водень може не лише адсорбуватися на поверхні частинок, а й дифундувати в них. Тобто атоми водню можуть мігрувати та

адсорбуватися вздовж меж неоднорідностей (або кристалітів) NiNPs аналогічно, як це відбувається між зернами макрофази нікелю. Таким чином, кількість поглинутого водню буде пропорційною до концентрації активних центрів, а концентрація активних центрів, відповідно, є обернено пропорційною до розмірів кристалітів.

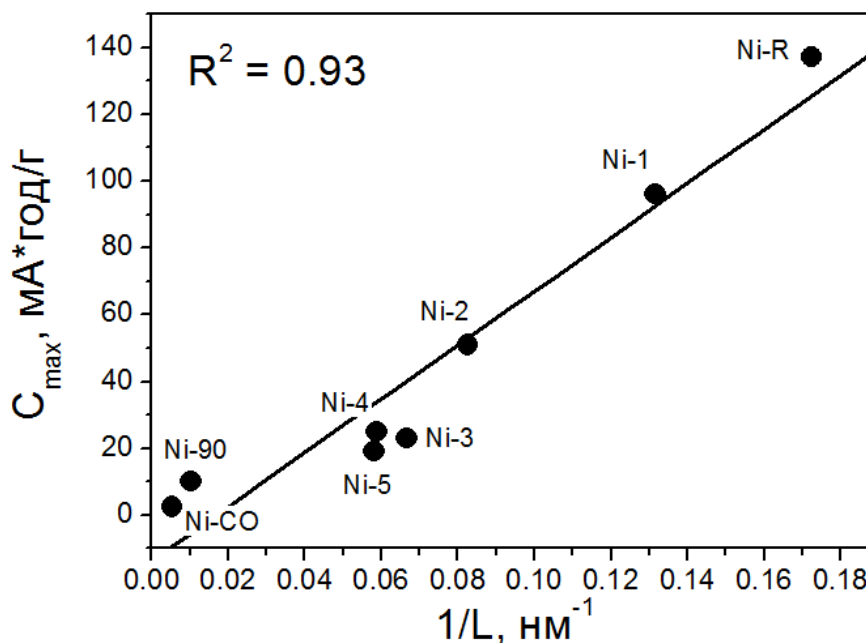


Рис. 7.2. Залежність значень максимальної розрядної ємності електродів на основі порошків нікелю від розмірів їх кристалітів

Таке припущення добре узгоджується з отриманими експериментальними даними. Встановлено, що максимальна розрядна ємність лінійно залежить від  $1/L$  (рис. 7.2). Додатково, за результатами досліджень Ni-R за методом SAXS в інтервалі хвильових векторів  $0.3 < s < 10 \text{ nm}^{-1}$  (Додаток И, рис. И.17) виявлено наявність центрів розсіяння просторового масштабу, близького до атомних розмірів ( $\sim 0.6 \text{ nm}$ ), які, ймовірно, зумовлені існуванням поверхневих неоднорідностей внаслідок формування дифузійної межі поділу між центрами розсіяння (або кристалітами) всередині самої кристалічної фази. Можна припустити, що розмір таких неоднорідностей є недостатнім для проникнення молекул азоту і, відповідно, значення визначеної питомої поверхні Ni-R є низьким. Водночас, розмір атома водню є значно нижчим порівняно з молекулою  $\text{N}_2$  і він може дифундувати всередину частинки через поверхневі

неоднорідності між кристалітами, що, відповідно, і є причиною високої розрядної ємності для Ni-R.

Досліджена циклічна стабільність електродів на основі нанопорошків нікелю (рис. 7.1, б, табл. 7.2). Виявлено, що для всіх електродів є характерним зниження розрядної ємності зі збільшенням кількості циклів заряду-розряду. Аналіз отриманих даних вказує на те, що відносна залишкова розрядна ємність ( $S_{50}$ ) після 50 циклів заряду-розряду зростає зі збільшенням розмірів кристалітів нікелю (рис. 7.3).

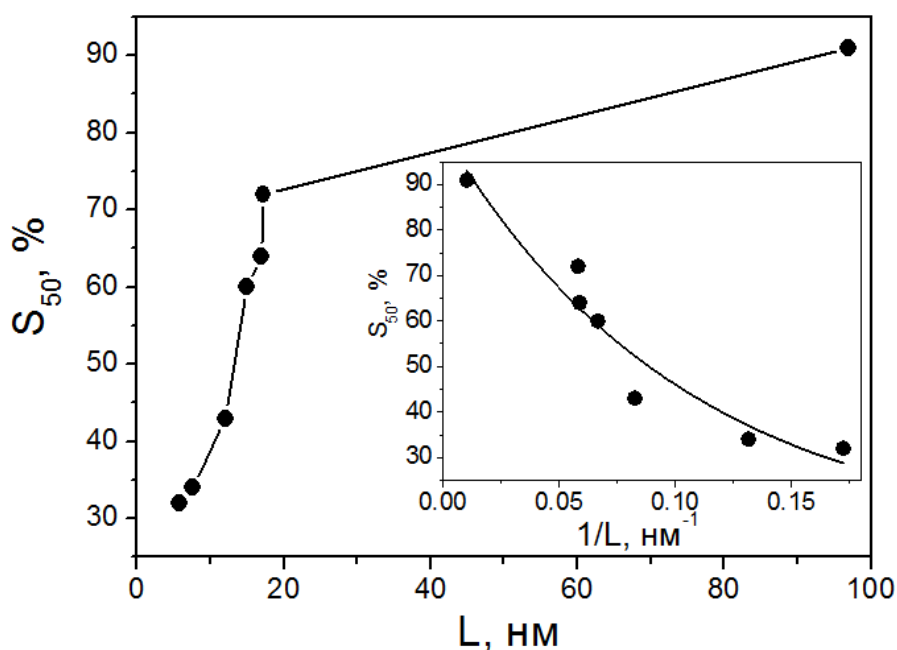


Рис. 7.3. Залежність відносної залишкової розрядної ємності нікелевих електродів від розмірів кристалітів

Зважаючи на те, що електрохімічні дослідження електродів проводилися за кімнатних умов, таке явище, ймовірно, може бути пов'язане з частковим окисненням нанопорошків нікелю. Так, на дифрактограмі Ni-2, яка була знята після 50 циклів заряду-розряду електроду, виявлені піки, які характерні для гексагональної фази гідроксиду нікелю [495] (рис. 7.4).

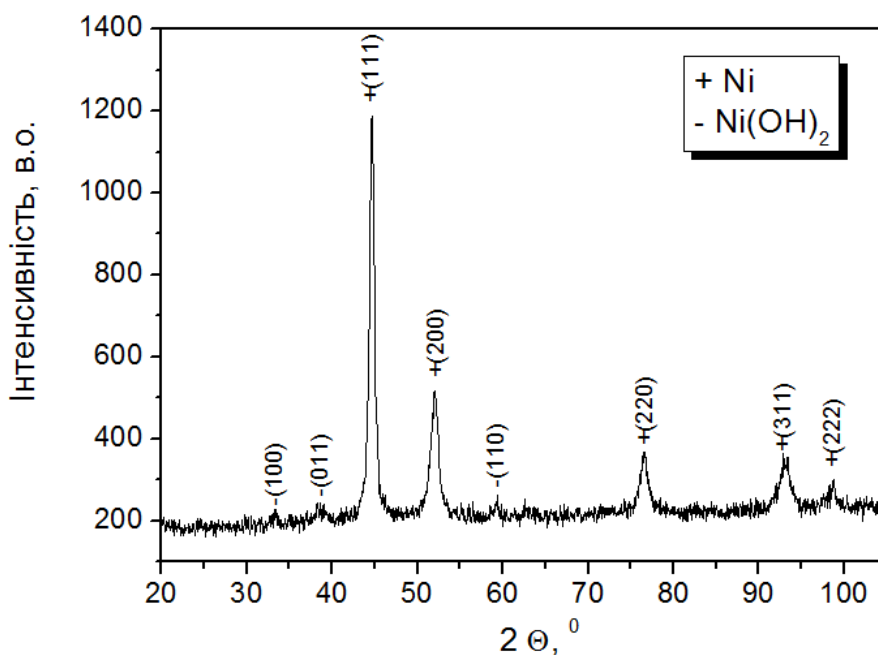


Рис. 7.4. Дифрактограма матеріалу електрода Ni-2 після 50 циклів заряду-розряду

Водночас слід зазначити, що разом з появою піків  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  спостерігалось і звуження піків для нікелю. Тобто, розмір кристалітів нікелю зріс від 12.1 нм для вихідного зразка до  $\sim 15$  для зразка після 50 циклів заряду-розряду. Тобто можна припустити, що під час електрохімічного гідрування-дегідрування електрода поряд з його пасивацією утворюваним  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  відбуваються паралельні процеси, які призводять до укрупнення кристалітів нікелю і вимагають більш детального дослідження, зокрема проведення експериментів в інертній атмосфері.

#### 7.1.2 Електрохімічне гідрування-дегідрування біметалевих Ni-Cu-NPs

Як вже вказувалося в Розділі 7.1, мікро- і нанопорошки металів використовуються як електропровідна зв'язка при виготовленні негативного електрода Ni-MH батарей. Тому, зважаючи на те, що мідь володіє вищою електропровідністю порівняно з нікелем, досліджена можливість електрохімічного гідрування біметалевих Ni-Cu-NPs (методика синтезу і властивості Ni-Cu-NPs детально розглянуті в Розділі 6.2).



Встановлено, що як і у випадку NiNPs, електроди на основі Ni-Cu-NPs характеризуються достатньо суттєвою розрядною ємністю (рис. 7.5), при чому значення  $C_{\max}$  для Ni-Cu-NPs електродів є вищими порівняно з такими для Ni-2, Ni-3, Ni-4 і Ni-5, що, імовірно, можна пояснити низькими значеннями розмірів кристалітів нікелю  $L(\text{Ni})$  отриманих нанопорошків (табл. 7.3).

Таблиця 7.3

Розрядні характеристики електродів на основі Ni-Cu-NPs

Зразок	$L(\text{Ni})$ , нм	$C_{\max}$ , мАгод/г	$S_{30}$ , %	$S_{50}$ , %
Ni <sub>80</sub> Cu <sub>20</sub>	9.24(6)	78	30	16
Ni <sub>75</sub> Cu <sub>25</sub>	9.8(3)	72	9	2
Ni <sub>50</sub> Cu <sub>50</sub>	9.5(2)	68	0	0

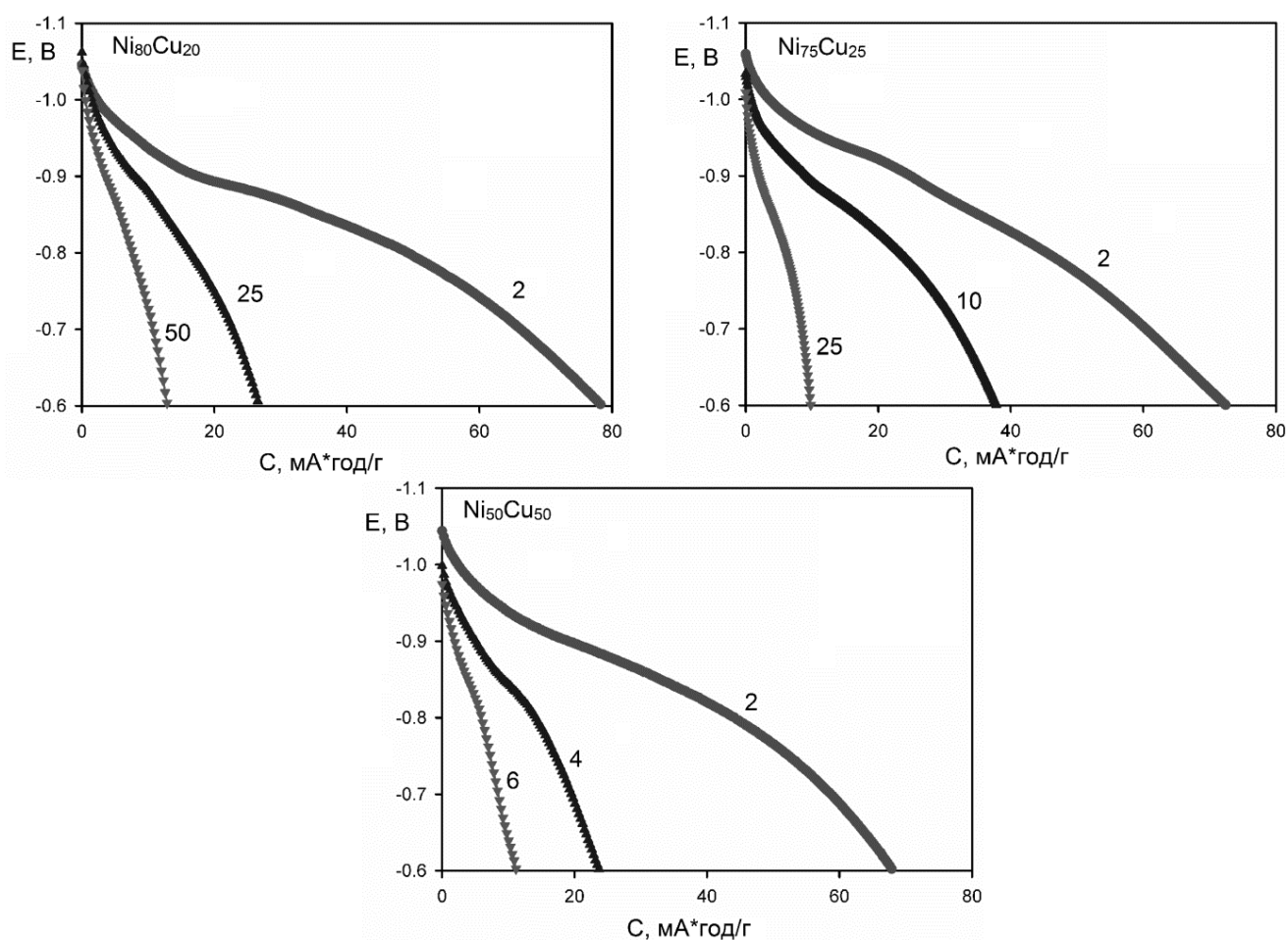


Рис. 7.5. Розрядні криві Ni-Cu-NPs за різних циклів заряду-розряду

Як видно з наведених в табл. 7.3 даних, значення максимальної розрядної ємності знижується з ростом вмісту міді, тобто компоненту, нездатного поглинати водень.

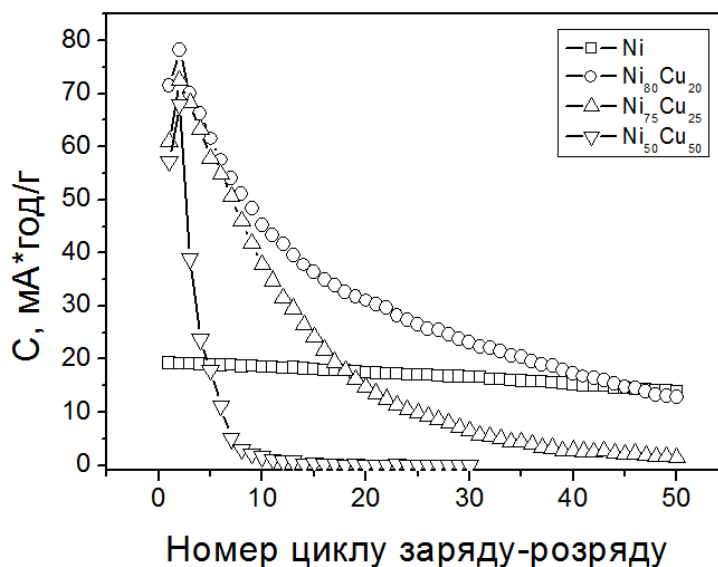


Рис. 7.6. Циклічна стабільність електродів на основі Ni-Cu-NPs

Водночас слід зазначити значно нижчу циклічну стабільність Ni-Cu-NPs електродів порівняно з електродами на основі порошків нікелю (рис. 7.6). Як видно з даних, наведених в табл. 7.3, навіть для складу Ni<sub>80</sub>Cu<sub>20</sub> значення S<sub>50</sub> становить лише 16 %. Така низька циклічна стабільність Ni-Cu-NPs електродів спричинена, ймовірно, не лише малим розміром кристаліту нікелю (для прикладу, розмір кристалітів зразка Ni-1 є меншим, однак значення S<sub>50</sub> – вдвічі вищим), а й нижчою опірністю міді в досліджуваних умовах, що спричиняє утворення великої кількості непровідного оксиду міді і, відповідно, призводить до деградації електрода в цілому.

### 7.1.3 Електрохімічне гідрування-дегідрування біметалевих Ni-Co-NPs

Аналогічно до Ni-Cu-NPs досліджено розрядні характеристики біметалевих Ni-Co-NPs (методика синтезу та характеристики наведені в Розділі 6.1). Додатковою мотивацією для проведення таких досліджень були повідомлення про суттєву розрядну ємність нанопорошків на основі кобальту [486, 487].

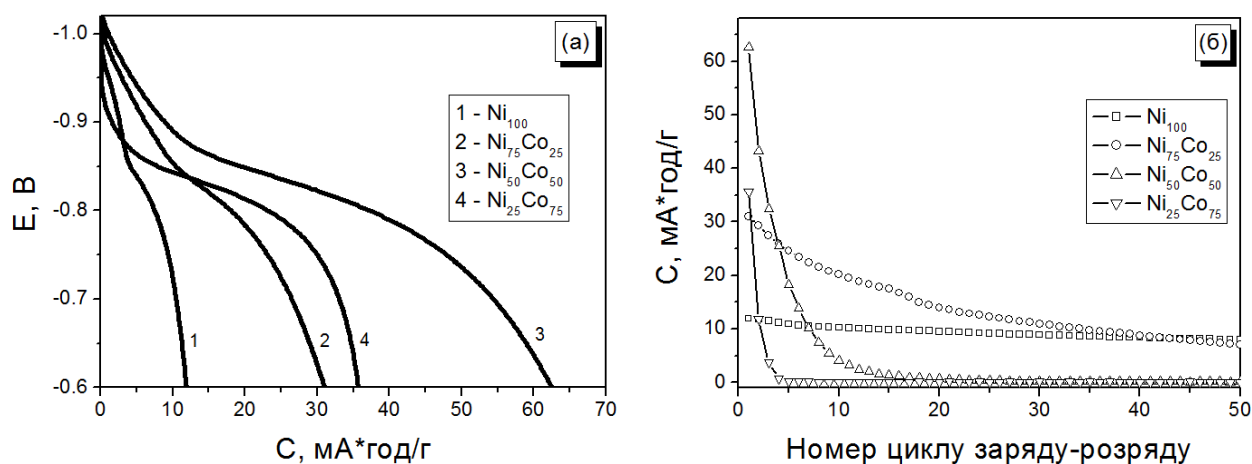


Рис. 7.7. Розрядні криві Ni-Co-NPs (а) та циклічна стабільність електродів на їх основі (б)

Розрядні криві Ni-Co-NPs електродів наведені на рис. 7.7, а. Виявлено, що серед усіх досліджених нанопорошків найнижчу ємність демонструє електрод на основі NiNPs. Водночас, циклічна стабільність такого електрода є найвищою (рис. 7.7, б, табл. 7.4).

Таблиця 7.4

#### Розрядні характеристики електродів на основі Ni-Co-NPs

Електрод	$C_{\max}$ , мАгод/г	$MH_{x_{\max}}$	$C_{10}$ , мАгод/г	$S_{10}$ , %	$C_{50}$ , мАгод/г	$S_{50}$ , %
Ni <sub>100</sub>	11.96	0.026	10.30	86.1	8.03	67
Ni <sub>75</sub> Co <sub>25</sub>	31.05	0.068	20.17	65.0	7.11	23
Ni <sub>50</sub> Co <sub>50</sub>	62.56	0.137	4.16	6.6	0.17	0.3
Ni <sub>25</sub> Co <sub>75</sub>	35.72	0.078	0.11	0.3	0.11	0.3

Заміщення Ni на Co суттєво змінює електрохімічну поведінку Ni-Co-NPs електродів, а саме – максимальна розрядна ємність зростає, однак циклічна стабільність різко знижується. Найбільшу розрядну ємність спостерігали для електрода Ni<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>, що відповідає гідриду складу Ni<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>H<sub>0,14</sub>. Усі електроди не мають періоду активації і демонструють максимальну розрядну ємність вже під час першого циклу заряду-розряду (рис. 7.7, б).

Досліджені вольт-амперні характеристики електродів на основі  $\text{Ni}_{100}$  і  $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$  (рис. 7.8).

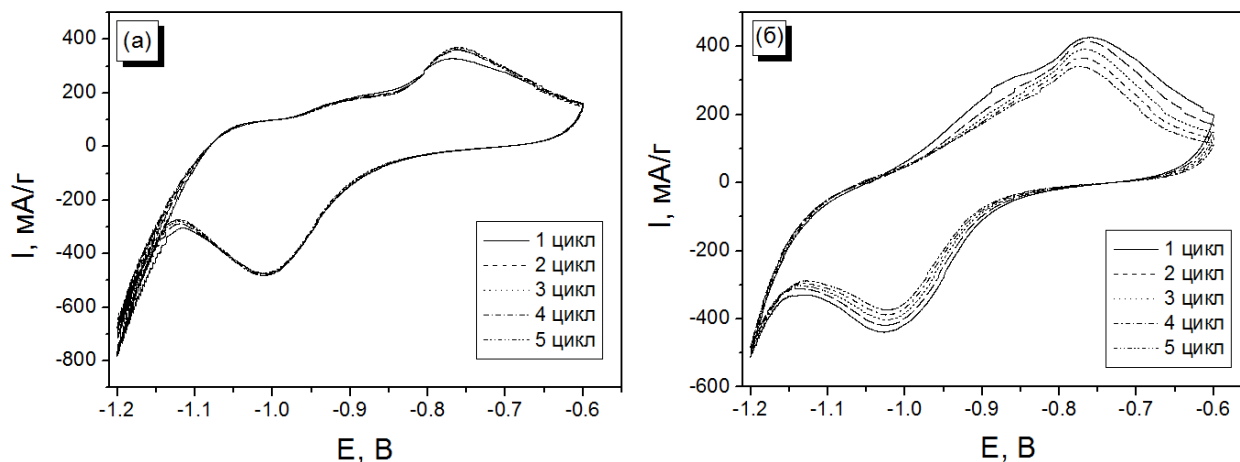


Рис. 7.8. Циклічні вольтамперограми для електродів на основі  $\text{Ni}_{100}$  (а) і  $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$  (б). Швидкість розгортки потенціалу – 1 мВ/с

Виявлено, що форма ЦВА-кривих для електродів на основі  $\text{Ni}_{100}$  і  $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$  дещо відрізняється. Зокрема, на кривій для  $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$  відмічено деяке зменшення сили струму на катодній та анодній ділянках з ростом кількості циклів розгортки потенціалу (рис. 7.8, б). Таке явище добре узгоджується з дослідженнями циклічної стабільності Ni-Co-NPs електродів. Так, максимальна розрядна ємність Ni-Co-NPs електродів спочатку зростає, а потім зменшується із збільшенням вмісту Co:  $\text{Ni}_{100} < \text{Ni}_{75}\text{Co}_{25} < \text{Ni}_{50}\text{Co}_{50} > \text{Ni}_{25}\text{Co}_{75}$ . І навпаки, циклічна стабільність монотонно знижується з ростом вмісту Co. Зниження максимальної розрядної ємності Ni-Co-NPs електродів при збільшенні вмісту Co від 50 до 75 % може бути викликано зростанням розміру частинок, тоді як монотонне зниження циклічної стабільності зі збільшенням вмісту Co обумовлене нижчою корозійною стійкістю кобальту порівняно з нікелем.

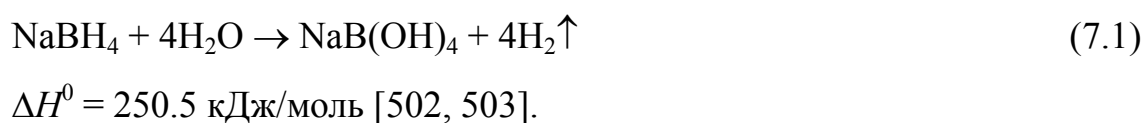
## 7.2 Біметалеві Ni-Co-NPs як каталізатори гідролізу $\text{NaBH}_4$ [471, 496, 497, 501]

Боргідрид натрію є одним із найбільш вивчених матеріалів для зберігання та генерування водню. Він володіє низкою практичних переваг таких як висока ємність зберігання водню (10,8 % мас. H), хімічна стабільність, негорючість при кімнатній температурі та можливість регенерування продуктів його

гідролізу. Протягом останніх основним напрямком досліджень процесу генерування водню гідролізом  $\text{NaBH}_4$  є синтез та дослідження ефективних каталізаторів процесу, при чому все більша увага приділяється нанорозмірним гетерогенним каталізаторам на основі d-елементів, зокрема нікелю і кобальту. Так, відомо, що Ni-Co-B каталізатори, отримані відновленням хлоридів нікелю і кобальту борогідридом натрію дозволяють досягнути високої швидкості генерування водню (до 2400 мл/хв/г), а процес гідролізу характеризується достатньо низькою ( $\sim 35$  кДж/моль) енергією активації [498-500]. Додатково слід відзначити, що каталізатори такого типу практично не втрачають своєї ефективності при використанні інертної підкладки, наприклад цеоліту [497, 501]. Тому метою даного розділу було дослідити каталітичну активність біметалевих Ni-Co-NPs в процесі гідролізу лужних розчинів  $\text{NaBH}_4$ .

Досліджено залежність кінетичних параметрів гідролізу  $\text{NaBH}_4$  за присутності біметалевих Ni-Co-NPs різного складу за різних концентрацій  $\text{NaBH}_4$ , рН розчину та температури. Методика отримання та властивості використаних для досліджень Ni-Co-NPs наведені в Розділі 6.1.

Виявлено, що у всіх випадках експериментально виміряні об'єми виділеного  $\text{H}_2$  збігалися з розрахованим за (7.1) значенням (2350 мл на 1 г  $\text{NaBH}_4$ ).



Даний факт вказує на те, що реакція гідролізу  $\text{NaBH}_4$  проходила повністю. Тому, для спрощення аналізу експериментальних даних, кінетичні криві виділення водню наведені в координатах «конверсія ( $a = V_i(\text{H}_2)/V_{\text{fin}}(\text{H}_2)$ ) – час». Додатково, для порівняння отриманих експериментальних даних з відомими з літератури, швидкість виділення водню наведена в термінах «мл  $\text{H}_2$  на 1 г каталізатора» ( $\omega$ , мл/хв/ $\Gamma_{\text{cat}}$ ), «мл  $\text{H}_2$  на 1 г каталізатора на 1 г  $\text{NaBH}_4$ » ( $\nu$ ,

мл/хв/ $\Gamma_{\text{cat}}/\Gamma_{\text{NaBH}_4}$ ) та в одиницях константи швидкості реакції нульового порядку ( $k$ , моль/л/хв/ $\Gamma_{\text{cat}}$ ).

### 7.2.1 Вплив складу каталізатора на швидкість генерування водню

Вплив складу Ni-Co-NPs на швидкість виділення водню досліджували в псевдоізотермічних умовах при 25 °С за наступних умов:  $m(\text{Ni-Co-NPs}) = 0,3$  г;  $\text{pH} = 9$ ;  $[\text{NaBH}_4]_0 = 1$  моль/л. Об'єм розчину становив 5 мл.

Встановлено, що в усіх випадках питомі швидкості виділення  $\text{H}_2$  є досить високими і зростають із збільшенням вмісту Co в нанопорошках (рис. 7.9, табл. 7.5). Найбільша швидкість виділення  $\text{H}_2$  спостерігається для зразка  $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$ . Водночас, збільшення вмісту кобальту до 75 % призводить до різкого зниження швидкості реакції. Це може бути спричинено зміною морфології частинок, тобто нанопорошок  $\text{Ni}_{25}\text{Co}_{75}$  на відміну від решти досліджених зразків є полідисперсним (див. Розділ 6.1.2, рис. 6.3, 6.4), що може призводити до зменшення питомої поверхні каталізатора. Слід зазначити, що відмічене нами зниження швидкості виділення  $\text{H}_2$  при збільшенні вмісту кобальту від 50 до 75 % є аналогічним до спостережуваної в [498] та [504] немонотонної зміни швидкості гідролізу  $\text{NaBH}_4$  зі збільшенням вмісту Co в біметалевих наносплавах Ni-Co-B та Co-Ni відповідно (див. табл. 7.6 нижче).

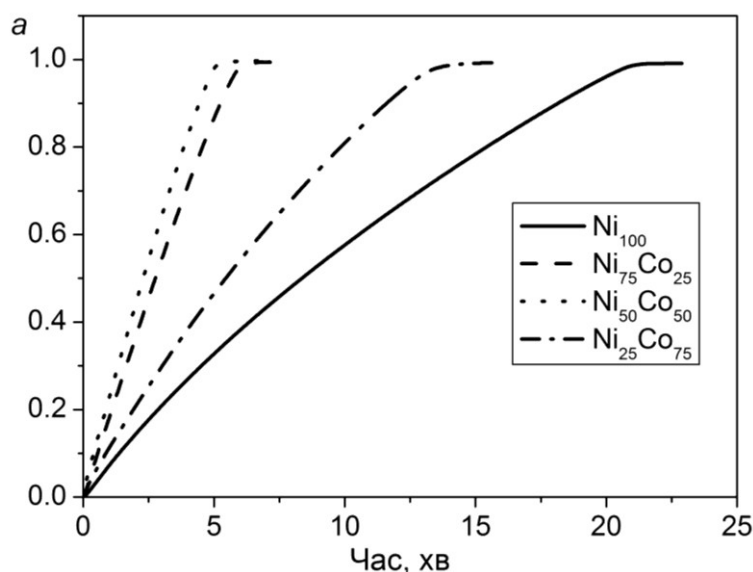


Рис. 7.9. Кінетичні криві гідролізу  $\text{NaBH}_4$  за присутності Ni-Co-NPs

Таблиця 7.5

Залежність швидкості виділення водню від складу каталізатора

Каталізатор	pH	$[\text{NaBH}_4]_0$ , моль/л	$\omega$ , мл/хв/ $\Gamma_{\text{cat}}$	$\nu$ , мл/хв/ $\Gamma_{\text{cat}}/\Gamma_{\text{NaBH}_4}$	$k$ , моль/л/хв/ $\Gamma_{\text{cat}}$
Ni <sub>100</sub>	9	1	62	325	0.14
Ni <sub>75</sub> Co <sub>25</sub>			253	1330	0.56
Ni <sub>50</sub> Co <sub>50</sub>			295	1600	0.66
Ni <sub>25</sub> Co <sub>75</sub>			110	580	0.25

Водночас слід зазначити, що у всіх випадках спостерігалася лінійна залежність виділення  $\text{H}_2$  від часу практично до завершення реакції гідролізу (рис. 7.9). Таким чином, враховуючи, що

$$\frac{d(V_t(\text{H}_2)/V_{\text{fin}}(\text{H}_2))}{dt} = - \frac{d([\text{NaBH}_4]_t / [\text{NaBH}_4]_0)}{dt},$$

можна припустити нульовий порядок реакції за  $\text{NaBH}_4$ :

$$- \frac{d([\text{NaBH}_4]_t)}{dt} = k \tag{7.2}$$

$$[\text{NaBH}_4]_t = [\text{NaBH}_4]_0 - kt$$

Зважаючи на те, що найвища швидкість виділення водню спостерігалася для Ni<sub>50</sub>Co<sub>50</sub>, подальші дослідження проводили з використанням каталізатору власне такого складу.

### 7.2.2 Вплив pH на швидкість гідролізу $\text{NaBH}_4$

Вплив pH на швидкість гідролізу  $\text{NaBH}_4$  досліджували при 25 °C за таких умов:  $m(\text{Ni-Co-NPs}) = 0,3$  г,  $[\text{NaBH}_4]_0 = 1$  моль/л, об'єм розчину – 5 мл.

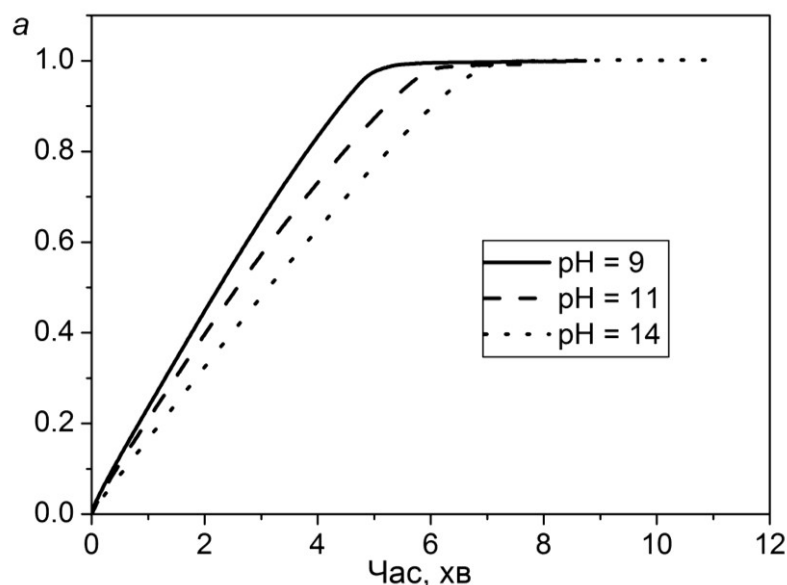


Рис. 7.10. Кінетичні криві гідролізу  $\text{NaBH}_4$  за різних рН

Неочікувано виявлено, що швидкість виділення  $\text{H}_2$  незначно залежить від концентрації  $\text{OH}^-$  (рис. 7.10). Так, збільшення концентрації гідроксид-іонів у  $10^5$  разів (від  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л до 1 моль/л) призводить до зниження питомої швидкості реакції лише на 25 % (табл. 7.6).

З метою порівняння отриманих даних в табл. 7.6 додатково наведено значення швидкостей виділення водню при гідролізі  $\text{NaBH}_4$  за присутності NiNPs, синтезованих за методом плазмового напилення [505] та біметалевих Co-Ni-NPs, іммобілізованих в гідрогелевій матриці [504]. Як видно з порівняння даних, наведених в табл. 7.5 і 7.6, активність NiNPs, синтезованих плазмовим методом, дещо вища порівняно з дослідженими нами. Це може бути пов'язано з різницею розмірів частинок і, відповідно, питомої поверхні каталізаторів. Однак гідроліз  $\text{NaBH}_4$  за присутності NiNPs припиняється при рН = 11 на відміну від  $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$ , що наочно демонструє перевагу біметалевих каталізаторів.



Залежність швидкості гідролізу  $\text{NaBH}_4$  від рН

Каталізатор	рН	$[\text{NaBH}_4]_0$ , mol/L	$\omega$ , мл/хв/ $\Gamma_{\text{cat}}$	$\nu$ , мл/хв/ $\Gamma_{\text{cat}}/\Gamma_{\text{NaBH}_4}$	$k$ , моль/л/хв/ $\Gamma_{\text{cat}}$
$\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$	9	1	295	1600	0.66
	11		260	1400	0.58
	14		227	1200	0.50
$\text{NiNPs}^*$	9	0.661	138	—	—
	10		136	—	—
	11		6	—	—
$\text{Co-Ni (0:5)}^{**}$	13.87	0.53	10	—	—
$\text{Co-Ni (1:4)}^{**}$			15	—	—
$\text{Co-Ni (2:3)}^{**}$			30	—	—
$\text{Co-Ni (3:2)}^{**}$			72	—	—
$\text{Co-Ni (4:1)}^{**}$			68	—	—

Примітки: \* – дані наведені з [505];

\*\* – дані наведені з [504]

Для випадку біметалевих  $\text{Co-Ni-NPs}$ , іммобілізованих в гідрогелевій матриці спостерігається подібна картина, а саме – за майже аналогічних умов проведення експерименту швидкість гідролізу  $\text{NaBH}_4$  у присутності  $\text{NiNPs}$  є найнижчою.

7.2.3 Вплив концентрації  $\text{NaBH}_4$  на швидкість виділення водню

Вплив вихідної концентрації  $\text{NaBH}_4$  на швидкість його гідролізу досліджували при 25 °С за таких умов:  $m(\text{Ni-Co-NPs}) = 0,3$  г, рН = 14, об'єм розчину – 5 мл.

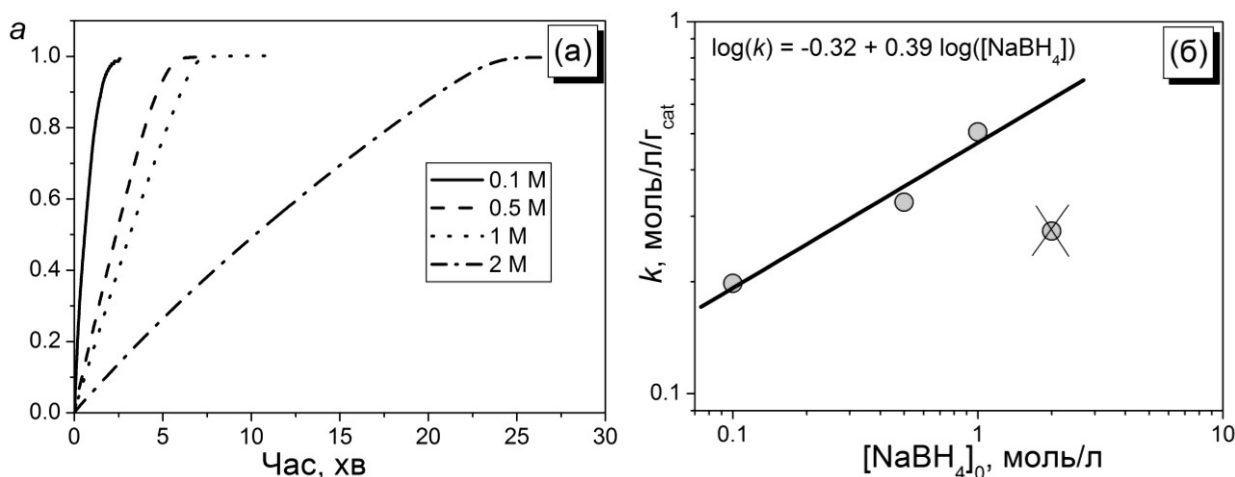


Рис. 7.11. Кінетичні криві виділення водню за різних вихідних концентрацій  $\text{NaBH}_4$  (а) та залежність спостережуваних констант швидкості гідролізу від концентрації  $\text{NaBH}_4$  в логарифмічних координатах (б).

Встановлено, що швидкість виділення водню  $\omega$  (і відповідна константа швидкості  $k$ ) зростає зі збільшенням концентрації  $\text{NaBH}_4$  в межах 0,1 – 1 моль/л, але різко знижується при  $[\text{NaBH}_4]_0 = 2$  моль/л. Слід зазначити, що зниження швидкості реакції гідролізу зі збільшенням концентрації  $\text{NaBH}_4$  понад  $\sim 1$  моль/л є відомим з літератури [504, 505] та пояснюється блокуванням поверхні каталізатора утвореними метаборатами [506] та/або утворенням гідратованих макроструктур на основі метаборатів [507], що призводить до зростання в'язкості робочого розчину.

Для підтвердження можливості формування в реакційному середовищі макроструктур на основі метаборатів з використанням ротаційного віскозиметра Rheotest 2.1 досліджена динамічна в'язкість вихідних розчинів  $\text{NaBH}_4$  та розчинів після завершення гідролізу при 25 °С. Як видно з рис. 7.12 (а), значення в'язкості вихідних розчинів лінійно зростає зі зростанням концентрації  $\text{NaBH}_4$ , а значення в'язкості розчинів після завершення гідролізу різко збільшується при збільшенні вихідної концентрації  $\text{NaBH}_4$  від 1 до 2 моль/л.

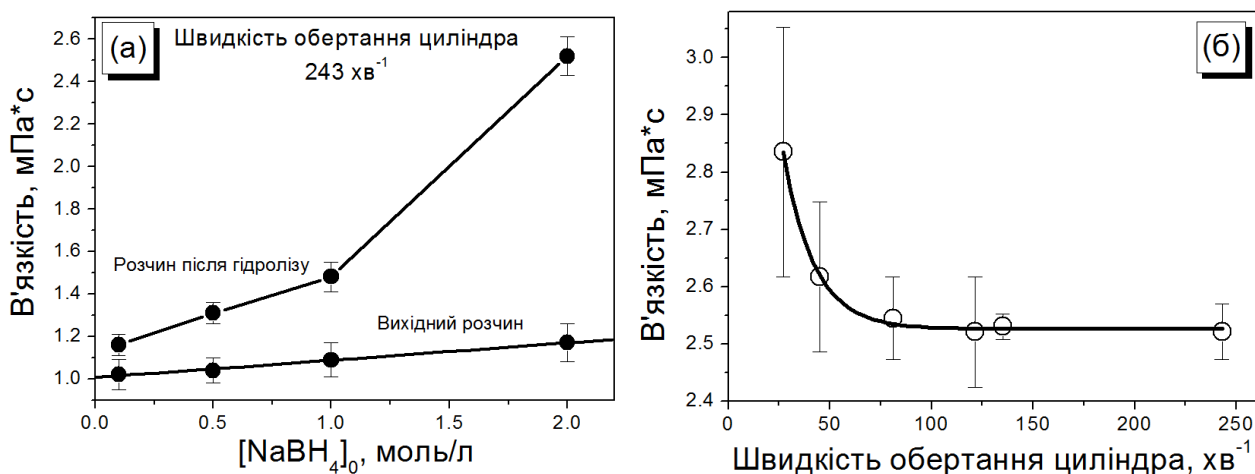


Рис. 7.12. Залежності в'язкості розчинів від концентрації NaBH<sub>4</sub> (а) та в'язкості розчину, отриманого після гідролізу 2 моль/л розчину NaBH<sub>4</sub> від швидкості обертання циліндра (б)

Зважаючи на нелінійну зміну в'язкості (рис. 7.12, а), досліджений вплив швидкості зсуву (який визначається швидкістю обертання робочого циліндра) на в'язкість 2 моль/л розчину NaBH<sub>4</sub> після гідролізу (рис. 7.12, б). Виявлено, що значення динамічної в'язкості зменшується зі зростанням швидкості обертання робочого циліндра. Дане спостереження вказує на те, що утворений в результаті гідролізу 2 моль/л NaBH<sub>4</sub> розчин є неньютонівською рідиною, а отже, незважаючи на досить високу похибку експерименту (рис. 7.12, б), припущення про формування в реакційному середовищі макроstruktur на основі метаборатів є цілком ймовірним.

Окремо слід звернути увагу на зміну значення  $\nu$  (табл. 7.7). Як бачимо з наведених даних, на відміну від значень  $\omega$  і  $k$ , питома швидкість ( $\nu$ ) виділення H<sub>2</sub> зменшується зі збільшенням концентрації NaBH<sub>4</sub>. Таке зростання питомої швидкості виділення водню чітко спостерігається на рис. 7.11, а – реакція гідролізу відбувалася повністю за ~2,5, ~5, ~8 і ~25 хвилин для концентрацій NaBH<sub>4</sub> 0,1, 0,5, 1 і 2 моль/л відповідно. Це може бути пов'язаним зі збільшенням співвідношення «NaBH<sub>4</sub> / каталізатор» і також може вказувати на те, що швидкість процесу контролюється дифузією.

Таблиця 7.7

Залежність швидкості виділення водню від вихідної концентрації  $\text{NaBH}_4$

Каталізатор	pH	$[\text{NaBH}_4]_0$ , mol/L	$\omega$ , мл/хв/ $\Gamma_{\text{cat}}$	$\nu$ , мл/хв/ $\Gamma_{\text{cat}}/\Gamma_{\text{NaBH}_4}$	$k$ , моль/л/хв/ $\Gamma_{\text{cat}}$
$\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$	14	0.1	89	4700	0.20
		0.5	147	1550	0.33
		1	277	1200	0.50
		2	123	320	0.27

За розрахованими значеннями констант швидкостей реакції  $k$  виявлено, що в діапазоні концентрацій від 0,1 до 1 моль/л порядок реакції за  $[\text{NaBH}_4]$  близький до 0,4 (рис. 7.11, б).

#### 7.2.4 Активаційні параметри гідролізу $\text{NaBH}_4$ за присутності $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$

Аналіз отриманих експериментальних даних вказує на їх неоднозначність, а саме:

- ✓ кінетичні криві виділення водню є лінійними, що вказує на нульовий порядок реакції за  $\text{NaBH}_4$ ;
- ✓ порядок реакції за  $\text{NaBH}_4$ , розрахований за значеннями констант швидкостей реакції  $k$  є рівним 0,4.

Отже, якщо порядок реакції за  $\text{NaBH}_4$  рівний нулю, то, найбільш імовірно процес контролюється дифузією і енергія активації ( $E_A$ ) повинна бути низькою. Однак у багатьох публікаціях, присвячених дослідженню Ni-Co каталізаторів в процесах гідролізу, повідомляються досить високі значення  $E_A$  (наприклад, 36 [504] або 45 [498] кДж/моль). З іншого боку, спостережувана кінетика реакції псевдонульового порядку може бути викликана різними причинами, наприклад, похибкою при стабілізації температури реакційної суміші через значну екзотермічність реакції (250 кДж/моль).

Залежність швидкості гідролізу  $\text{NaBH}_4$  від температури

$t, ^\circ\text{C}$	$k,$ МОЛЬ/Л/ХВ/ $\Gamma_{\text{cat}}$	$Q, \text{кДж}$	$\Delta T, ^\circ$	$E_A,$ кДж/МОЛЬ
<b>(I)</b> $m(\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}) = 0.3 \text{ г}; [\text{NaBH}_4]_0 = 0.1 \text{ моль/л}; V = 10 \text{ мл}; \text{pH} = 14$				
25	0.093	0.25	6	45±1
30	0.13			
40	0.24			
50	0.40			
60	0.65			
<b>(II)</b> $m(\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}) = 0.075 \text{ г}; [\text{NaBH}_4]_0 = 0.025 \text{ моль/л}; V = 20 \text{ мл}; \text{pH} = 14$				
25	0.13	0.125	1.5	38±1
30	0.17			
42	0.32			
50	0.42			
60	0.65			
<b>(III)</b> $m(\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}) = 0.075 \text{ г}; [\text{NaBH}_4]_0 = 0.01 \text{ моль/л}; V = 50 \text{ мл}; \text{pH} = 14$				
25	0.025	0.125	0.6	26±1
30	0.030			
40	0.044			
51	0.059			
60	0.074			
Co–Ni–B [498]				45
Co-Ni-NPs іммобілізовані в гідрогелевій матриці [504]				36.2
Ru(0) [508]				28.5
Pt-NPs (2–4 нм) [509]				39.2
Pt-NPs нанесені на вуглецеві нанотрубки [510]				27

Так, за досліджуваних умов (5 мл 1 моль/л розчину  $\text{NaBH}_4$ ) кількість теплоти становить 1,25 кДж. Припускаючи адіабатичні умови процесу (тобто відсутність теплообміну з навколишнім середовищем), температура реакційної суміші повинна зрости на  $\Delta T = \frac{Q}{m \cdot c(\text{H}_2\text{O})} \approx \frac{1.25}{0.005 \cdot 4.18} \approx 60$  градусів. Логічно,

що за таких умов в реакторі будуть мати місце локальні перегріву та флуктуації температури. Тому активаційні параметри гідролізу  $\text{NaBH}_4$  були досліджені за різних початкових умов – концентрацій каталізатора і  $\text{NaBH}_4$ , а також різних об'ємів реакційної суміші (табл. 7.8).

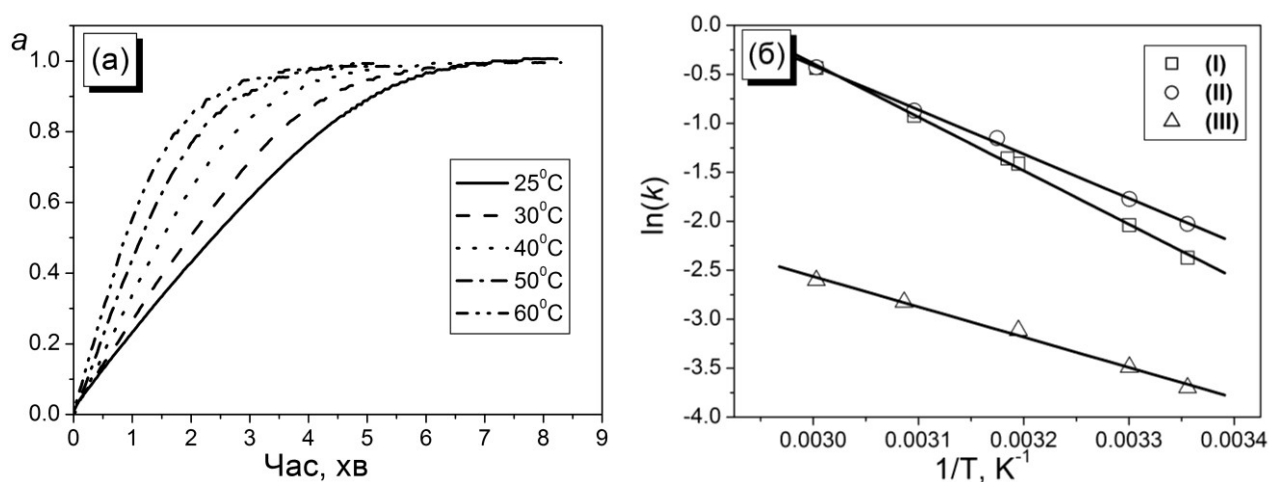


Рис. 7.13. Кінетичні криві гідролізу  $\text{NaBH}_4$  (а) та залежності констант швидкостей реакції від температури в координатах рівняння Ареніуса (б)

Виявлено, що при зменшенні концентрацій  $\text{NaBH}_4$  і  $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$  та одночасному збільшенні об'єму реакційної суміші розраховані значення енергії активації зменшувалася з 45 до 26 кДж/моль. Додатково слід відмітити, що спостережувана нами енергія активації гідролізу  $\text{NaBH}_4$  є досить низькою в порівнянні як з благородними, так і з неблагородними каталізаторами (табл. 7.8). Такий факт вказує на перспективність використання  $\text{Ni-Co-NPs}$  як каталізаторів реакцій виділення водню. Крім того, кінетичні криві генерування водню залишаються лінійними навіть для найнижчих швидкостей реакцій (випадок (III) у табл. 7.8, рис. 7.13, а).

Лінійні кінетичні криві виділення водню (тобто нульовий порядок за  $\text{NaBH}_4$ , рис. 7.13, а), а також низька енергія активації процесу гідролізу

дозволяють припустити, що швидкість реакції регулюється дифузією. Слід зазначити, низькі значення енергії активації спостерігалось раніше для випадків гідролізу  $\text{NaBH}_4$ , каталізованого нанокластерами рутенію [508] та Pt-NPs, нанесеними на вуглецеві нанотрубки [510] (табл. 7.8). Водночас, незважаючи на те, що  $E_A$  процесу гідролізу, каталізованого Pt-NPs, є дещо нижчою порівняно з Ru(0), лінійна кінетика виділення водню спостерігалася лише для останнього.

Для підтвердження дифузійної природи гідролізу  $\text{NaBH}_4$  за присутності  $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$  досліджено температурну залежність кінематичної в'язкості 2 моль/л розчину борогідриду натрію при  $\text{pH}=14$  (рис. 7.14).

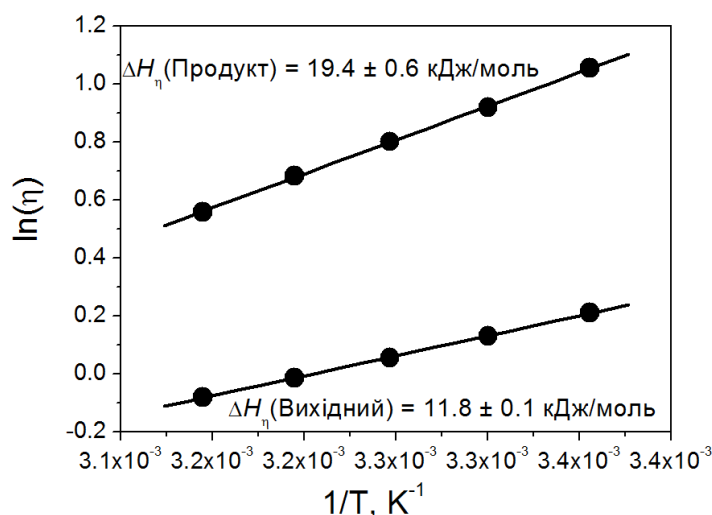


Рис. 7.14. Залежності в'язкості вихідного 2 моль/л розчину борогідриду натрію та розчину після гідролізу від температури в координатах рівн. (3)

Значення ентальпії активації в'язкої течії ( $\Delta H_\eta$ ) розраховували за:

$$\eta = A \exp\left(\frac{\Delta H_\eta}{RT}\right) \quad (7.3)$$

Встановлено (рис. 7.14), що ентальпія активації в'язкої течії вихідного розчину ( $\text{NaBH}_4 + \text{NaOH}$ ) досить низька і становить 12 кДж/моль і така величина більш ніж вдвічі нижча порівняно з  $E_A$  гідролізу борогідриду натрію. Однак значення  $\Delta H_\eta$  продуктів реакції є значно вищим (~20 кДж/моль) і є близьким до значення  $E_A$  гідролізу  $\text{NaBH}_4$ . Таким чином, припущення про дифузійно контрольований процес гідролізу  $\text{NaBH}_4$  за присутності  $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$  є цілком ймовірним.

Гідроліз  $\text{NaBH}_4$  за присутності металевих каталізаторів відбувається за реакціями (7.4 – 7.9) [511]:



Як бачимо,  $\text{BH}_4^-$  та проміжні продукти ( $\text{BH}_x(\text{OH})_{4-x}^-$ ) сорбуються на активних центрах каталізатора з подальшим їх дегідруванням та утворенням іонів  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ . Таким чином, зважаючи на отримані результати, можна припустити, що швидкість реакції контролюється дифузією  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ , тобто швидкістю вивільнення активних центрів каталізатора, які стають доступними для подальшої сорбції іонів  $\text{BH}_4^-$ .

### 7.3 NiNPs як наповнювачі для електропровідних композицій [512]

При аналізі експериментальних даних, зокрема SEM-зображень наночастинок нікелю, виявлено, що отримані NiNPs формують ланцюгові агломерати (рис. 7.15).

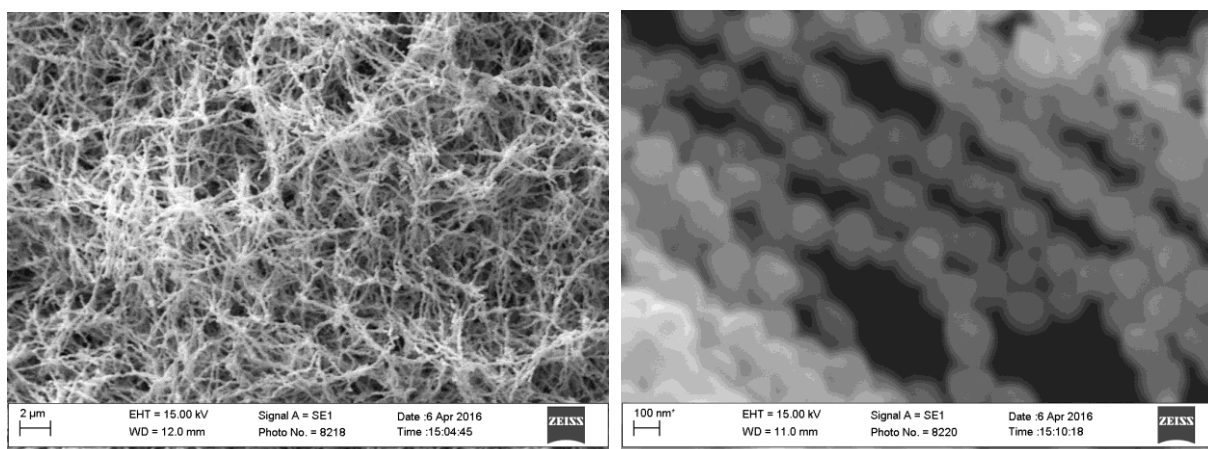


Рис. 7.15. SEM-зображення ланцюгових агломератів нікелю



Також встановлено (рис. 7.16), що отримані NiNPs характеризуються досить високою намагнічуваністю (55,6 і 47,4 Ам<sup>2</sup>/кг при 10 та 300 К відповідно), а також аномально високою коерцитивною силою – майже 1100 Ое. Для порівняння, такі значення для «масивного» нікелю становлять 57,8 Ам<sup>2</sup>/кг і 0,7 Ое [513, 514].

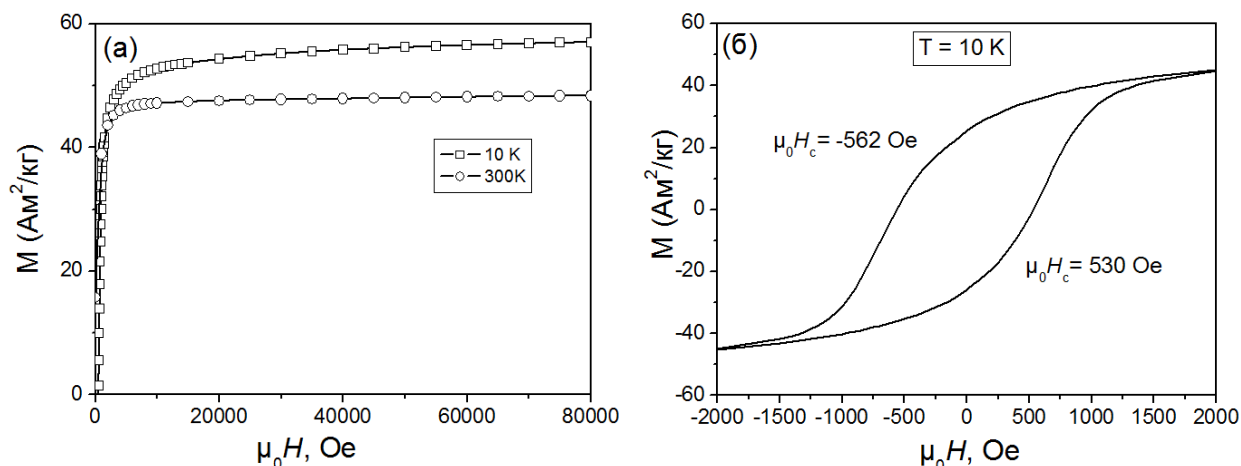


Рис. 7.16. Криві намагнічування при 10 та 300 К (а) та петля гістерезису при 10 К для NiNPs (б)

Таким чином, можна зробити висновок, що NiNPs, які формують ланцюжкові агломерати, можуть бути використані як металевий наповнювач для полімерної електропровідної композиції.

Досліджено вплив різного співвідношення «кополімер / NiNPs» на питомий опір готових полімерних композитів (Табл. 7.9).

Таблиця 7.9

Склад і питомий опір досліджених нікель-полімерних композитів

№	Співвідношення, мас. кополімер / NiNPs	Об'ємна частка наповнювача, φ	Питомий опір, Ом·м
1	7/2	0,031	Не визначено
2	3/1	0,036	100 ± 50
3	5/2	0,043	20 ± 15
4	2/1	0,053	$(4,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$
5	1/1	0,100	$(3,5 \pm 0,7) \cdot 10^{-3}$
6	1/2	0,183	$(2,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$
7	1/3	0,252	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$

Визначено, що поріг перколяції композитів на основі отриманих NiNPs досягається за значень  $\phi$  близько 0,04 (рис. 7.17, а). Таке значення об'ємної частки наповнювача в точці перколяції ( $\phi_c$ ) є більш як у два рази нижчим, ніж відоме з [355] для статистично розподілених в полімерній матриці нікелевих мікрочастинок, що вказує на можливість деякого впорядкування частинок наповнювача.

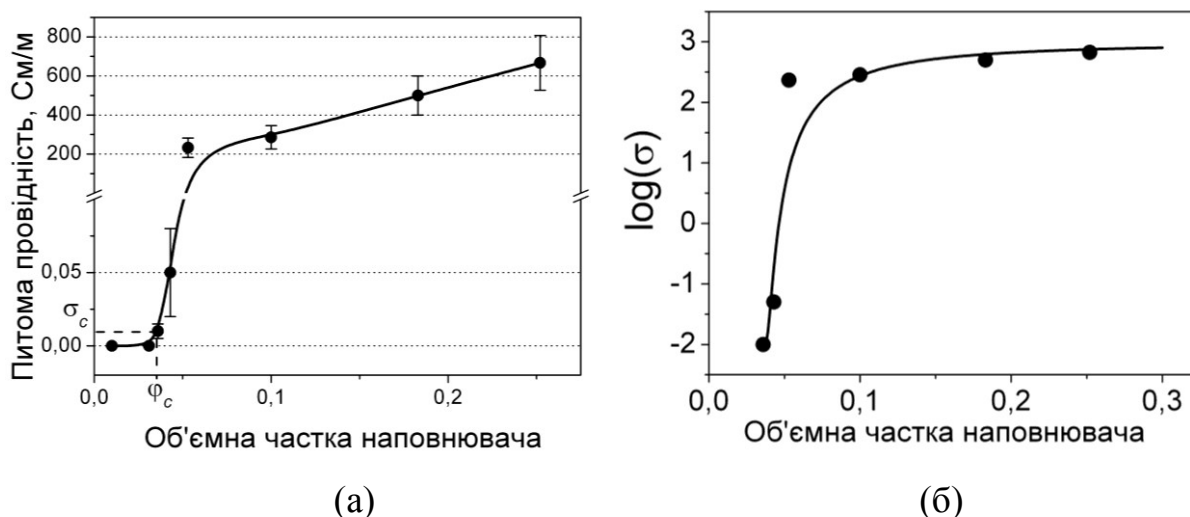
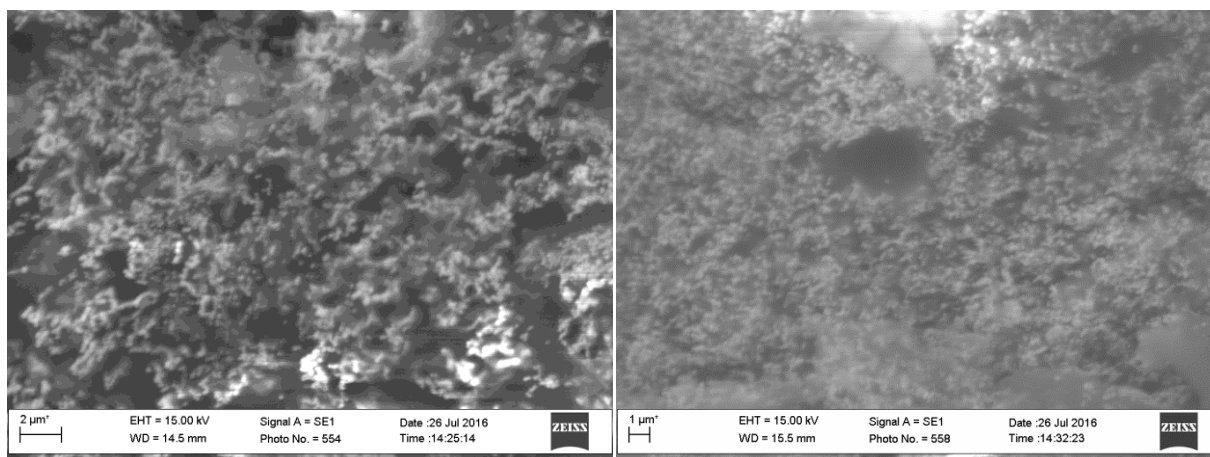


Рис. 7.17. Залежність питомої електропровідності нікель-полімерних композитів від вмісту NiNPs (а) і порівняння експериментальних даних (точки) з розрахованими за рівнянням 7.12 (лінія) (б)

Для визначення просторової архітектури наповнювача в полімерній матриці досліджено поперечні зрізи композитів № 4, 5, 6 (рис. 7.18 – а, б, в відповідно).

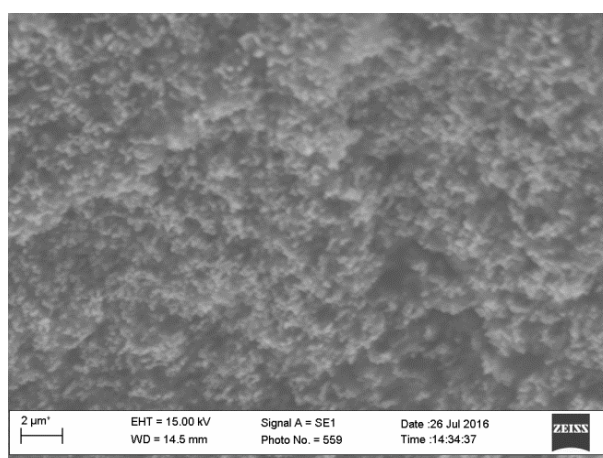
Виявлено, що за низького ( $\phi = 0,053$ ) вмісту NiNPs частинки наповнювача рівномірно розподілені в полімерній матриці і утворюють тривимірну впорядковану сітчасту структуру, що і є причиною низького порогу перколяції в досліджених композитах.

Водночас, при збільшенні вмісту NiNPs в композиті не відбувається утворення класичних перколяційних кластерів, а лише ущільнення електропровідної сітки. Тобто самоорганізація частинок у вигляді ланцюжкових агломератів, яка спостерігалася для нанопорошків нікелю (рис. 7.15), зберігається також і в приготованих електропровідних композиціях.



(a)

(б)



(B)

Рис. 7.18. SEM-зображення поперечного зрізу композитів № 4, 5, 6

Електропровідність наповнених композитів описується як [352, 515]:

$$\sigma \propto (\varphi - \varphi_c)^t, \text{ або} \quad (7.10)$$

$$\sigma = \sigma_c + (\sigma_m - \sigma_c) \cdot \left( \frac{\varphi - \varphi_c}{F - \varphi_c} \right)^t, \quad (7.11)$$

де  $\sigma_c$  – питома електропровідність композита в точці перколяції;  $\sigma_m$  – питома електропровідність композита за максимального вмісту наповнювача;  $F$  – фактор упаковки наповнювача в полімерній матриці, тобто максимально досяжна для визначеної системи об'ємна частка наповнювача;  $t$  – стала, значення якої зазвичай є близьким до 1,7 [516].

Рівняння 7.11 добре описує експериментальні дані для статистично наповнених сферичними частинками полімерних композитів і, в такому випадку, значення  $F$  є близьким до 0,64, тобто до найвищого значення об'ємної частки наповнювача. Однак, як бачимо з рис. 7.18, розподіл наповнювача в полімері не є статистичним і NiNPs формують деяку сітчасту структуру, тому для оптимізації отриманих експериментальних даних використано рівняння, запропоноване в [516] для опису питомої електропровідності структурованих за типом «інертне ядро – електропровідна оболонка» полімерних композитів:

$$\log(\sigma) = \log(\sigma_c) + (\log(\sigma_m) - \log(\sigma_c)) \cdot \left( \frac{\varphi - \varphi_c}{F - \varphi_c} \right)^k, \quad (7.12)$$

$$k = \frac{K\varphi_c}{(\varphi - \varphi_c)^{0,75}}, \quad (7.13)$$

де  $K$  – стала, яка залежить від топології провідної фази.

З урахуванням визначеного за рис. 7.17, а, значення  $\varphi_c = 0,036$  та на основі експериментальних даних за рівнянням (7.12) розраховані значення  $\sigma_m$ ,  $F$  і  $K$  становлять  $1 \cdot 10^3$  См/м, 0,3 і 0,25, відповідно, (рис. 7.17, б). Значення  $\sigma_m$  є на порядок нижчим порівняно з відомим для примусово структурованого композиту типу «інертне ядро – електропровідна оболонка» ( $\sim 1 \cdot 10^4$  См/м). Однак варто відмітити складність приготування такого електропровідного матеріалу, а саме пресування за високої (170 °С) температури [516], що значно обмежує області його використання.

Водночас, як і варто було очікувати, значення фактора упаковки наповнювача є вищим порівняно з наведеним у [516] (0,25), оскільки в нашому випадку до складу композитного матеріалу не входять додаткові інертні наповнювачі, а електропровідна структура формується внаслідок самоорганізації NiNPs в об'ємі полімерної матриці. Дещо нижче, хоча й досить близьке до наведеного в [516] (0,27), значення  $K$  може свідчити про більш впорядковану просторову архітектуру наповнювача порівняно зі примусово структурованими композитами типу «інертне ядро–електропровідна оболонка».

## 7.4 AgNPs і біметалеві наноструктури Ni@Ag в каталізі рідиннофазового окиснення органічних субстратів [517, 518]

Як було вказано в Розділі 1, на даний час металеві наночастинки, зокрема наночастинки срібла, широко досліджуються як каталізatori різноманітних процесів. Водночас, однією з суттєвих технологічних проблем нанокаталітичних процесів є вилучення каталізатора з реакційної суміші з метою його подальшої регенерації. Тому досліджуються можливості іммобілізації нанокаталізатора як на поверхні макросубстратів, зокрема цеолітів [519], так і на поверхні феромагнітних мікро- і наночастинок [520], отримуючи бінарні наноматеріали, в яких органічно поєднані характеристики кожної з фаз. Тому метою даного Розділу було вивчення каталітичної дії AgNPs і біметалевих наноструктур Ni@Ag в реакціях окиснення органічних субстратів.

### 7.4.1 Вплив моно- і біметалевих наночастинок на швидкість поглинання кисню куменом

Каталітичну активність синтезованих моно- і біметалевих наносистем вивчали на прикладі реакції рідиннофазового ініційованого AIBN окиснення кумену, оскільки така реакція є добре вивчена [385], а тому отримані результати можна легко порівняти з літературними даними.

Кінетичні криві поглинання кисню за присутності моно- і біметалевих наноструктур на основі нікелю представлені на рис. 7.19. Виявлено, що NiNPs не впливають на швидкість окиснення кумену. У той же час додавання в реакційну суміш 100 мг/мл наночастинок Ni@Ag збільшує швидкість процесу в 3,3 рази (табл. 7.10).

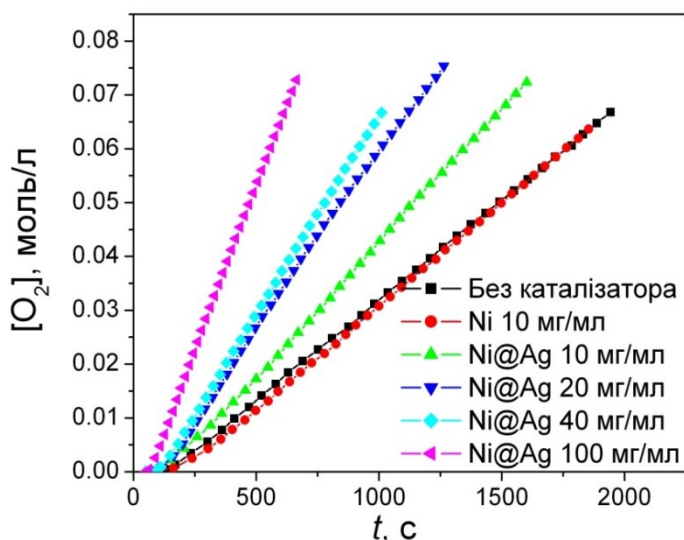


Рис. 7.19. Кінетичні криві поглинання кисню куменом при 70 °С в присутності NiNPs і Ni@Ag

Таблиця 7.10

Швидкість поглинання кисню куменом в присутності каталізаторів на основі нікелю

Каталізатор	$(d[O_2]/dt) \times 10^5, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$
Без каталізатора	3,7
NiNPs, 10 мг/мл	3,8
Ni@Ag, 10 мг/мл	5,0
Ni@Ag, 20 мг/мл	6,6
Ni@Ag, 40 мг/мл	7,5
Ni@Ag, 100 мг/мл	12,3

З метою встановлення каталітичної дії Ni@Ag досліджена реакція ініційованого окиснення кумену в присутності AgNPs розміром  $\sim 50$  нм (рис. 7.20). AgNPs були синтезовані відновленням  $Ag^+$  гідрaziном за присутності центрів кристалізації (див. Розділ 5.1.1). Виявлено, що додавання AgNPs до реакційної суміші також збільшує швидкість поглинання кисню, тобто можна припустити, що в дослідженій системі наночастинки нікелю можна розглядати як інертний феромагнітний носій для каталізатора – наносрібла.

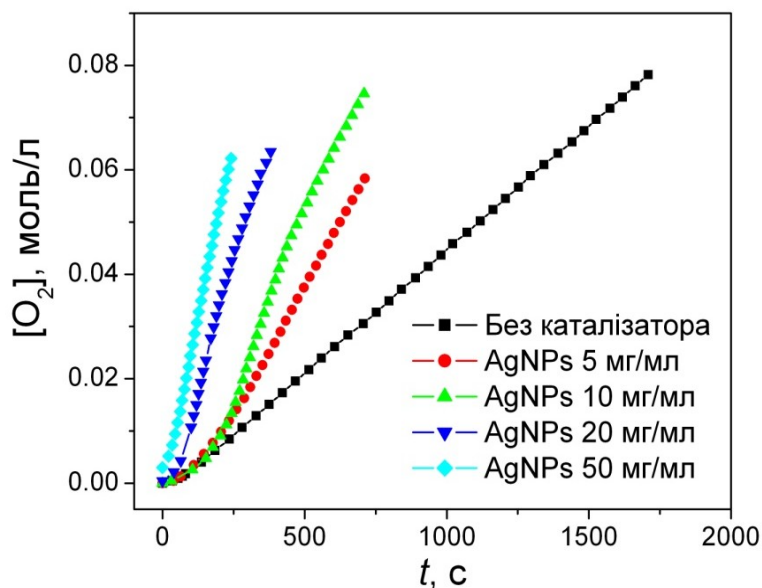
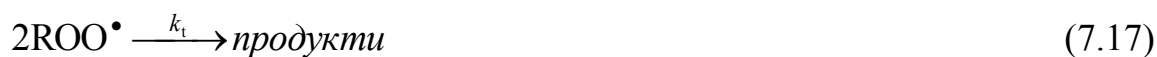


Рис. 7.20. Кінетичні криві поглинання кисню куменом при 70 °С в присутності AgNPs

#### 7.4.2. Кінетика ініційованого окиснення кумену в присутності срібних нанокаталізаторів

Загалом, зважаючи на результати досліджень, наведені в робіт [340], схему окиснення кумену в присутності AIBN і нанокаталізаторів можна записати як



З врахуванням квазістаціонарного наближення, швидкість поглинання кисню можна записати як

$$W_{\text{O}_2} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_p[\text{RH}] \sqrt{\frac{W_i}{2k_t}} \quad (7.18)$$

Тому, зважаючи на те, що отримані експериментальні дані задовільно лінеаризуються в координатах  $(d[O_2]/dt)^2$  – «концентрація каталізатора» (рис. 7.21), можна припустити, що досліджені моно- та біметалеві наносистеми беруть участь в стадії ініціювання, тобто швидкість ініціювання в присутності AIBN і нанокаталізаторів може бути представлена як

$$W_i = k_{i,nano} [NPs] + k_i [AIBN] \quad (7.19)$$

Отримані залежності (Рис. 7.21) можна вважати підтвердженням припущення про те, що каталізатором ініційованого окиснення кумену є срібло в складі біметалевої наносистеми Ni@Ag.

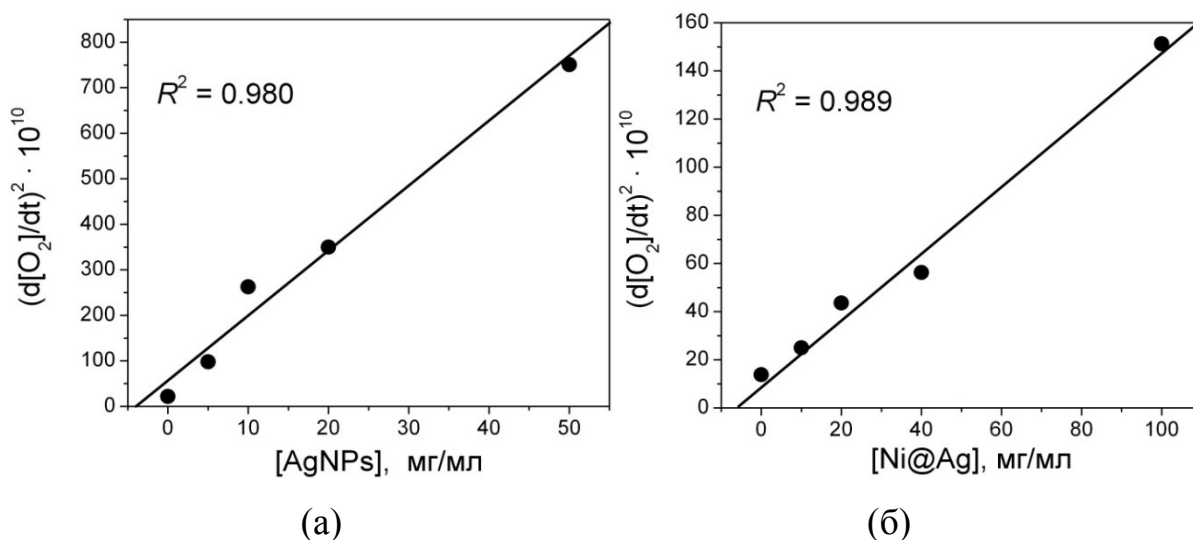


Рис. 7.21. Залежність квадрату швидкості поглинання кисню куменом від концентрації AgNPs (а) і Ni@Ag (б)

Необхідно відмітити, що кінетичні дослідження проводилися на початкових стадіях перетворення субстрату, а тому можливим внеском каталітичного розкладу утвореного гідропероксиду кумену [521] в ініціювання можна знехтувати. Таким чином, зважаючи на радикальну природу процесу, каталітичну дію AgNPs і Ni@Ag можна пояснити реакціями, в яких беруть участь O-центровані радикали з поверхнею каталізатора, тобто з утворенням аддукта  $ROO \cdot Ni@Ag$  та утворенням радикалів на поверхні срібла за реакціями:





Можна припустити, що в нашому випадку більш імовірним є взаємодія двох радикалів  $\text{ROO}\bullet$  з поверхнею срібла і утворення нерадикального продукту  $\text{ROOAgNPOOR}$  з подальшим його розпадом (7.21).

### 7.5 Антимікробна активність AgNPs [418, 522]

Зважаючи на перспективність використання AgNPs в бактерицидних препаратах широкого спектра дії [522], досліджено антимікробну активність наночастинок срібла, синтезованих в розчині рамноліпиду. Метод синтезу розчинів AgNPs-RL та властивості отриманих наночастинок наведені в Розділі 3.3, а методика дослідження антимікробної активності – в Розділі 2.2.11.

Як тестові мікроорганізми використано наступні штами грам-негативних та грам-позитивних патогенних бактерій:

- *Escherichia coli* – грам-негативні бактерії, збудник ешерихіозу.
- *Staphylococcus aureus* – грам-позитивні бактерії, збудник після-операційних інфекцій.
- *Pseudomonas aeruginosa* – грам-негативні бактерії, збудник низки нозокоміальних інфекційних захворювань.
- *Micrococcus luteus* – умовно-патогенні грам-позитивні бактерії-сапрофіти.
- *Agrobacterium tumefaciens* – грам-негативні бактерії-фітопатогени, збудник хвороби корончастих галлів сільськогосподарських культур.
- *Xanthomonas campestris* – грам-негативні бактерії-фітопатогени, збудник “чорної гнилі” у хрестоцвітних овочах.

Виявлено, що значення мінімальної інгібуючої концентрації (МІК) та мінімальної бактерицидної концентрації (МБК) для всіх досліджених випадків є достатньо низькими (табл. 7.11), тобто колоїдні розчини AgNPs-RL володіють

високою антимікробною активністю як відносно грам-негативних, так і грам-позитивних мікроорганізмів.

Таблиця 7.11

## Антимікробна активність розчинів AgNPs

Патоген	Концентрація (в перерахунку на AgNPs), мкг/мл	
	МІК	МБК
<i>E. coli</i>	11	11
<i>S. aureus</i>	11	22
<i>P. aeruginosa</i>	11	11
<i>M. luteus</i>	1.4	1.4
<i>A. tumefaciens</i>	1.4	1.4
<i>X. campestris</i>	1.4	1.4

Даний факт вказує на перспективність подальших досліджень AgNPs, стабілізованих поверхнево-активними речовинами природного, зокрема біогенного, походження як активних компонентів для виготовлення бактерицидних пов'язок та приготування розчинів для дезінфекції приміщень.

Окремо слід звернути увагу на значення МІК та МБК для фітопатогенів *Agrobacterium tumefaciens* і *Xanthomonas campestris*, що, зважаючи на невисоку собівартість розчинів, свідчить про можливість подальшого їх застосування компонент бактерицидних препаратів в сільському господарстві.

Зважаючи на отримані перспективні результати дослідження антимікробної активності розчинів AgNPs-RL, проведена оптимізація умов їх отримання та запропонована схема (рис. 7.22) і сконструйований лабораторний макет проточного реактора (рис. 7.23).

Лабораторна установка для отримання розчинів AgNPs-RL складалася з термостатованого трубчастого реактора (1), з'єданого з перистальтичним

насосом (2) і циркуляційного термостата (3) (рис. 7.22). Внутрішній діаметр реактора становив 4 мм, довжина – 800 мм; загальний об'єм – 10 мл.

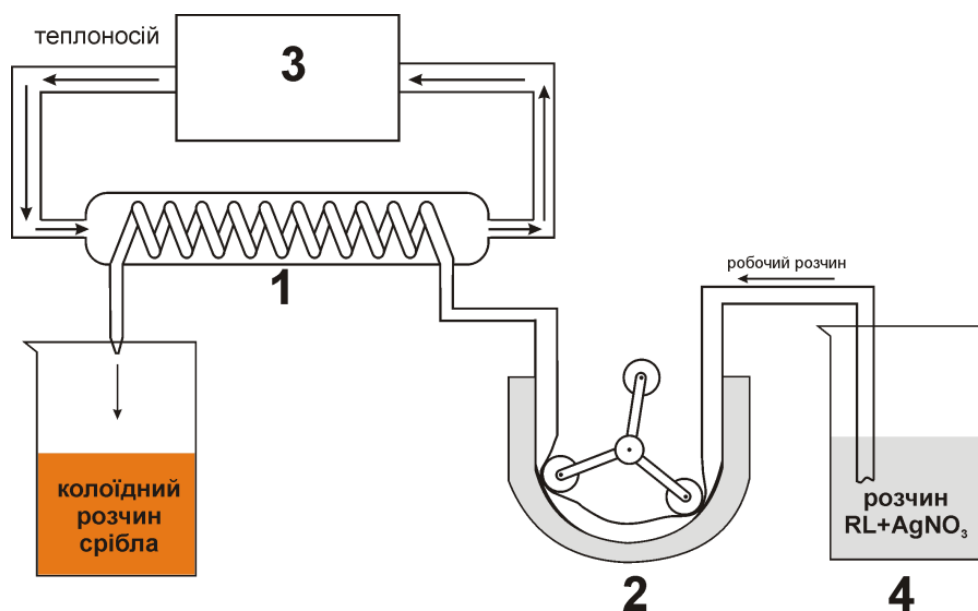


Рис. 7.22. Принципова схема проточного реактора для синтезу розчинів AgNPs-RL

Зважаючи на результати кінетичних досліджень (Розділ 3.3), оптимальними для синтезу AgNPs були вибрані наступні:  $t = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 10$ ,  $C(\text{RL}) = 4\text{ г/л}$ ,  $[\text{Ag}^+]_0 = 1 \times 10^{-3}\text{ моль/л}$ . Такі умови забезпечують високу швидкість реакції, яка є співмірною зі швидкістю деяких електрохімічних процесів утворення AgNPs, наприклад зі швидкістю мікроплазмового синтезу AgNPs [113].

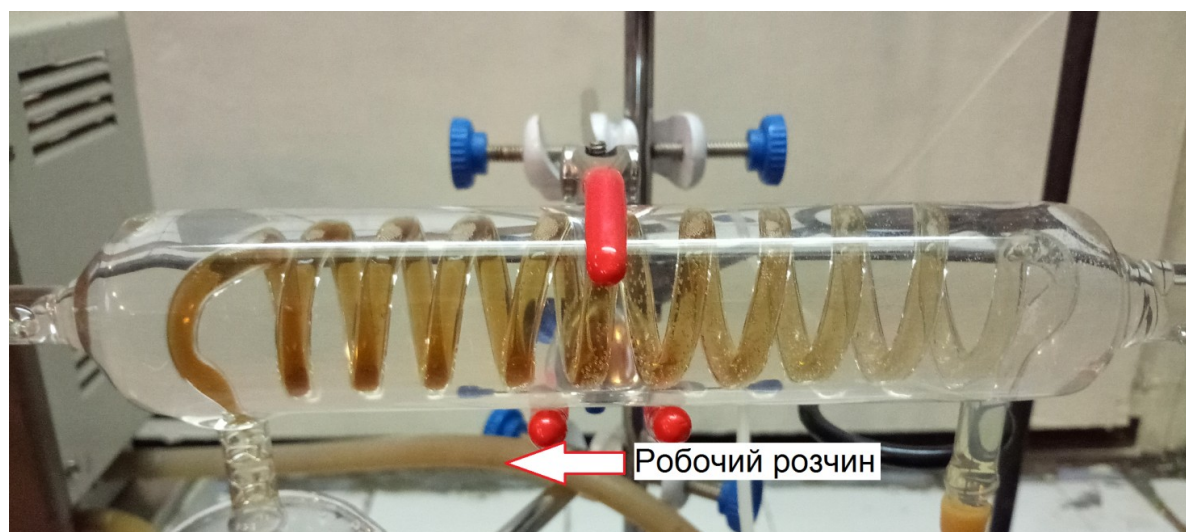


Рис. 7.23. Зміна кольору реакційної суміші під час синтезу AgNPs в проточному реакторі безперервної дії

Повноту перетворення іонів  $\text{Ag}^+$  перевіряли з використанням спектроскопії в УФ-видимому діапазоні. Встановлено, що в нашому випадку оптимальною швидкістю подачі реагенту була  $\sim 1$  мл/хв. Така швидкість забезпечує повне перетворення іонів  $\text{Ag}^+$  в AgNPs. Як бачимо з рис. 7.24, спектри розчинів AgNPs, отриманих під час кінетичних досліджень і синтезованих в проточному реакторі є практично однакові.

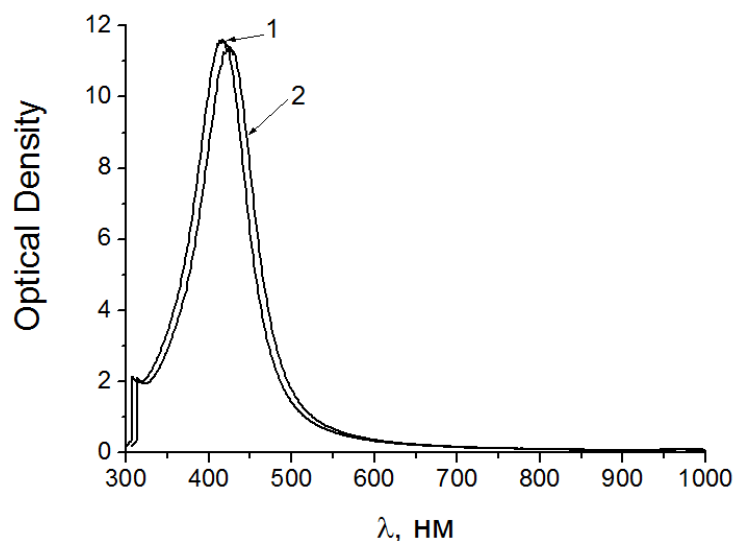


Рис. 7.24. Спектри AgNPs отриманих під час кінетичних досліджень (1) і синтезованих в проточному реакторі (2)

Незважаючи на відносно низьку швидкість течії реакційної суміші, в реакторі спостерігався режим роботи, близький до режиму ідеального витіснення (рис. 7.23). Цей факт може бути пояснений відносно високим значенням лінійної швидкості потоку в реакторі ( $u=8$  см/хв), яка визначається співвідношенням об'ємної швидкості потоку ( $v$ ) і площі поперечного перерізу труби ( $S$ ):

$$u = v/S \quad (7.22)$$

Слід зауважити, що представлена лабораторна установка є лише прототипом. Проте можна припустити, що отримані результати разом з результатами кінетичних досліджень можна розглядати як «відправну точку» для розробки промислових реакторів для приготування розчинів AgNPs.

## 7.6 Наночастинки срібла та міді як антифрикційні добавки до мастильних середовищ

Як згадувалося в Розділі 1.4.5, одним з перспективних напрямків використання наночастинок м'яких металів, зокрема срібла та міді, є розробка та модифікація різноманітних мастильних матеріалів. Тому в даному розділі наведені результати досліджень впливу додатків наночастинок на основі срібла та міді, а також їх композицій з антикорозійними агентами до різноманітних мастильних середовищ на трибологічну та трибокорозійну поведінку пар тертя.

### 7.6.1 Вплив AgNPs на трибологічну поведінку пар тертя [523, 524]

AgNPs синтезували відновленням іонів срібла гідразином за присутності цитрату натрію (Розділ 3.2). Для отримання нанопорошку срібла з метою його внесення в мастильну композицію золь срібла концентрували випаровуванням при 80 °С, після чого AgNPs осаджували метанолом.

Досліджений вплив додавання 0,01 % мас. AgNPs до індустриальної оливи I-20 на коефіцієнт тертя та температуру триборозігріву спряжених пар за різних навантажень. Дослідження проводилися за схемою «диск-колодка» з використанням установки СМЦ-2, матеріалом диска була сталь 45 HRC 40...42, колодки – гартована сталь ШХ 15 HRC 60...62 [523].

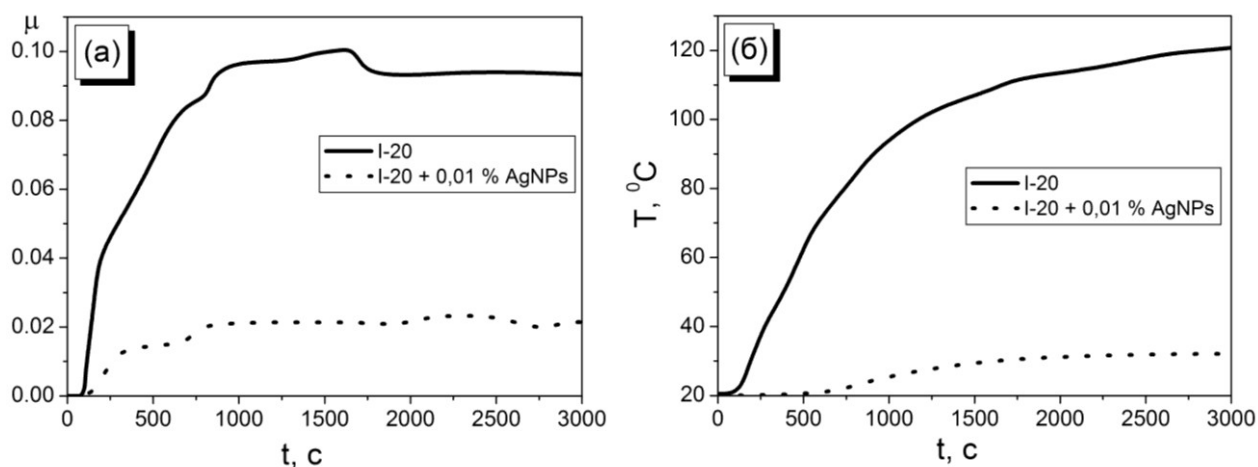


Рис. 7.25. Зміна коефіцієнту тертя (а) та температури триборозігріву (б) спряжених пар під час тертя в середовищі I-20 при навантаженні 6 МПа

Виявлено (рис. 7.25), що додавання AgNPs позитивно впливає на трибологічну поведінку пар тертя. Зокрема, за навантаження 6 МПа, значення коефіцієнту тертя знижується майже в 4 рази, а температура триборозігріву контактних поверхонь не перевищує 35 °С, на відміну від тертя за відсутності AgNPs, де температура контактної пари досягає 120 °С.

Додатково досліджений вплив навантаження на коефіцієнт тертя та температуру триборозігріву спряжених пар.

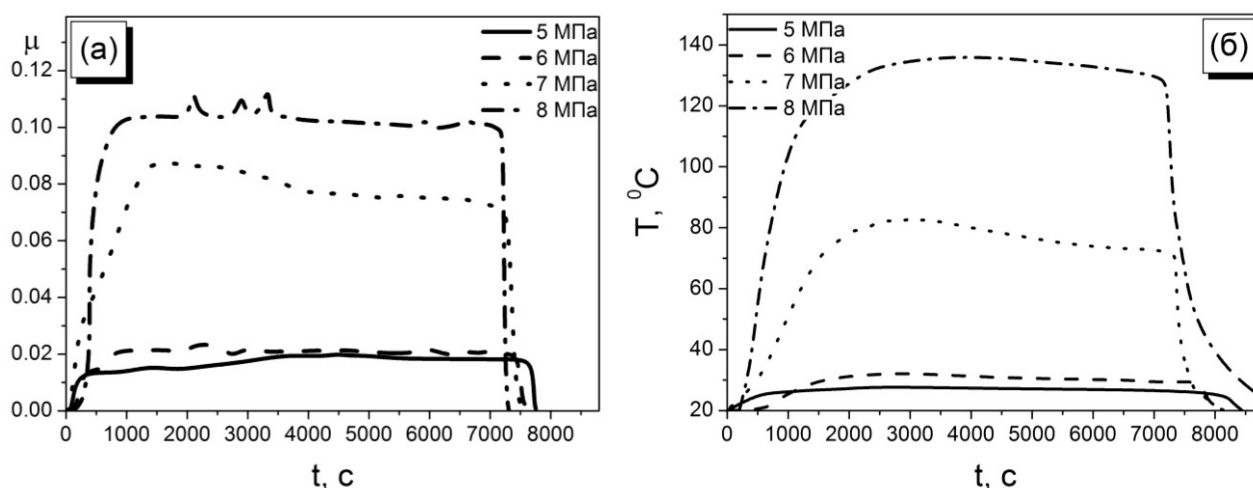


Рис. 7.26. Зміна коефіцієнту тертя (а) та температури триборозігріву (б) спряжених пар під час тертя в середовищі I-20 з додатком 0,01 % мас. AgNPs при різних навантаженнях

Виявлено, що за навантаження 5 і 6 МПа значення коефіцієнта тертя та температури є практично однакові, однак збільшення навантаження від 6 до 7 МПа різко підвищує коефіцієнт тертя та температуру контактуючих поверхонь (рис. 7.6). Водночас варто відмітити той факт, що навіть за навантаження 8 МПа як температура, так і коефіцієнт тертя поступово знижуються після досягнення максимуму.

Одним із способів підвищення зносостійкості деталей є формування на їх поверхні плазмоелектролітно-оксидокерамічних шарів (ПЕО), синтезованих на електродугових покриттях [379]. Водночас, твердість такого покриття є вища порівняно з твердістю сталі, а тому при одночасному спряженні ПЕО-сталь трибологічні властивості мастильного середовища відіграють визначальну роль. Для покращення сумісності компонентів таких спряжених пар

використовують органічні добавки, зокрема багатоатомні спирти [378]. Однак, додавання спиртів може призводити до утворення слабозчинних комплексних сполук [379], накопичення яких між контактуючими поверхнями може спричинити заклинювання вузлів механізмів. Тому досліджений вплив сумісного додавання гліцерину (3 % мас.) та AgNPs (0,01 % мас.) до мастильного середовища (олива М10Г2к) на трибологічну поведінку пари тертя «сталь ШХ 15 – ПЕО» [524].

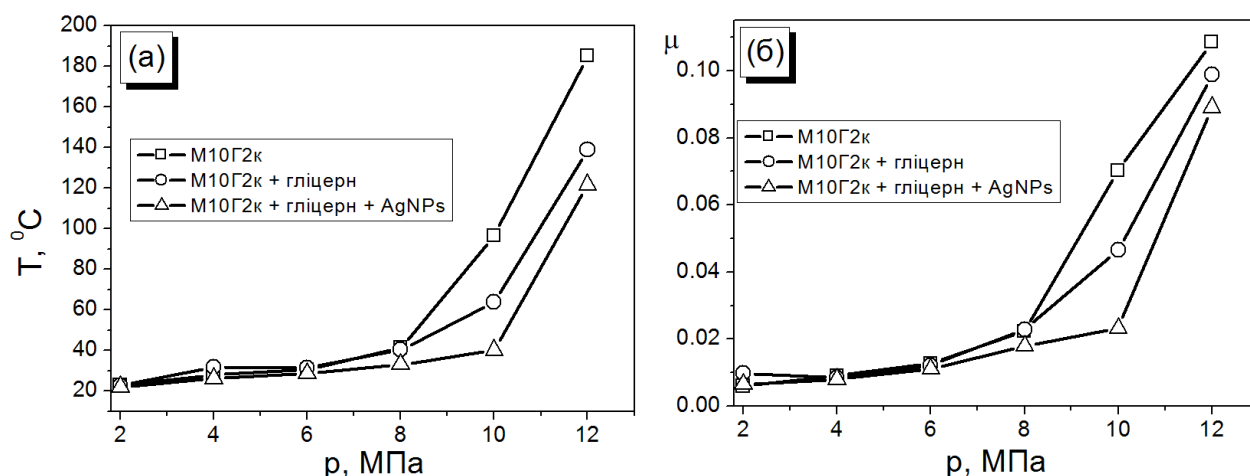


Рис. 7.27. Залежність температури триборозігріву (а) та коефіцієнту тертя (б) пари тертя «сталь – ПЕО» за різних навантажень

Виявлено, що, як і у випадку, описаному вище, додавання AgNPs до мастильного середовища помітно покращує його трибологічні властивості.

Таким чином, отримані результати вказують на перспективу застосування наночастинок срібла як антифрикційних додатків до мастильних композицій.

#### 7.6.2 Синтез та властивості комбінованих наноструктурованих модифікаторів тертя [525-529]

Як видно з наведених в попередньому розділі результатів, додавання AgNPs до мастильних матеріалів позитивно впливає на трибологічну поведінку спряжених сталених пар тертя. Найбільш наочно це спостерігається на прикладі додавання AgNPs до оливи I-20, яка є базовою для приготування мастил і не

містить жодних додатків-модифікаторів, на відміну від комерційної оливи для дизельних двигунів M10Г2к.

Однак, використання AgNPs, стабілізованих цитратом натрію як антифрикційного додатку до мастил є не цілком доцільним з економічної точки зору через 1) високу вартість отримання нанопорошку та 2) гідрофільність AgNPs, що значно утруднює гомогенізацію нанопорошку в гідрофобному середовищі. Додатково, мастильне середовище містить корозивну складову – воду, яка накопичується за реальних умов використання механізмів і призводить до додаткового трибокорозійного зношування спряжених пар.

Тому метою досліджень, представлених даному розділі, був синтез та дослідження сумісного використання наноструктурованих антикорозійних додатків на основі фосфатів та наночастинок на основі срібла та міді як додатків до мастильних середовищ. Дослідження проводилися на базі Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка за сприяння д.т.н., проф., чл.-кор. НАН України Похмурського В. І. Вивчення трибокорозійної та трибологічної поведінки пар «сталь-сталь» проводилися за схемою тертя «кулька-площина» з використанням установки, яка описана в [408].

*Синтез та дослідження наноструктурованих антикорозійних додатків на фосфатній основі*

Наноструктуровані антикорозійні добавки  $Zn_3(PO_4)_2$  і  $MgZn_2(PO_4)_2$  синтезували за іонообмінною реакцією



в середовищі «вода/метанол» за стехіометричної концентрації реагентів [525, 526]. Утворення цільових продуктів підтверджено з використанням методів SEM, EDS та XRD (Додаток К, рис. К.1 – К.3, табл. К.1). Виявлено, що отримані нанофосфати  $Zn_3(PO_4)_2$  і  $MgZn_2(PO_4)_2$  є пластинчастої форми товщиною 20 – 50 нм і довжиною 200 – 400 нм.



Оскільки одним з найбільш інформативних методів вивчення процесу трибокорозії поверхонь є дослідження кінетики компромісного електродного потенціалу під час тертя, досліджений вплив додатків наночастинок  $Zn_3(PO_4)_2$  та  $MgZn_2(PO_4)_2$  на трибокорозійну поведінку пари «сталь – сталь» при терті в активному середовищі. Модельною системою для вивчення впливу нанофосфатів на електродний потенціал та коефіцієнт тертя спряжених пар була пара «сталь 20 – ШХ15». Дослідження проводилися у дистильованій воді за концентрації додатків 0,01 % мас. Зміна електродного потенціалу та коефіцієнту тертя в часі для досліджених систем показані на Рис. 7.28.

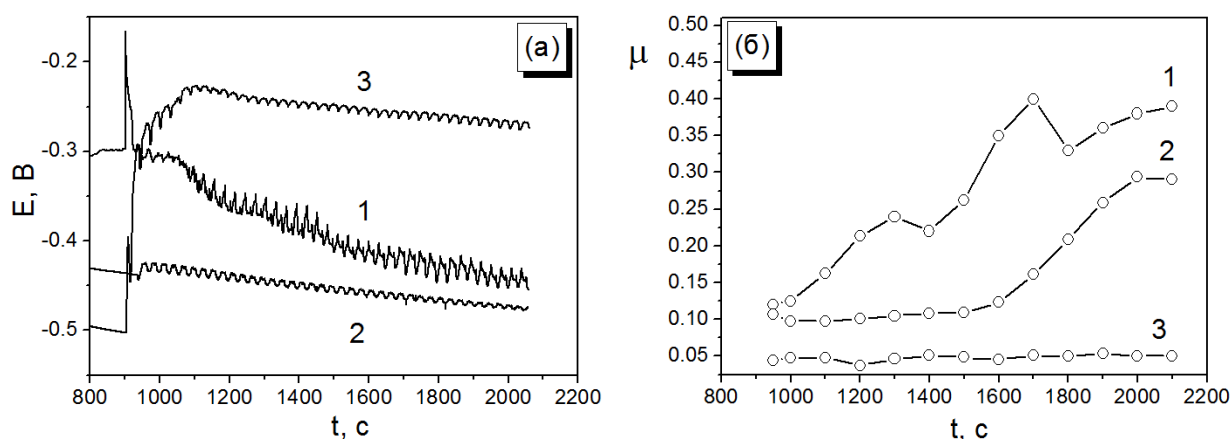


Рис. 7.28. Кінетика зміни електродних потенціалів (а) та коефіцієнтів тертя (б) спряжених пар при терті у дистильованій воді (1) і з додатками  $Zn_3(PO_4)_2$  (2) та  $MgZn_2(PO_4)_2$  (3)

Виявлено, що додавання нанофосфатів знижують коефіцієнт тертя пари «сталь – сталь» (рис. 7.28) [527]. Водночас, характер зміни компромісного електродного потенціалу для досліджених систем є різним. Зокрема, при терті у воді з додатком наночастинок  $Zn_3(PO_4)_2$  на початковому етапі спостерігається незначне зростання потенціалу і подальше його поступове зменшення. Імовірно, відбувається пасивація поверхні іонами  $PO_4^{3-}$  із утворенням захисної фосфатної плівки. Водночас, стійкість такої плівки до руйнування є недостатньою, на що вказує зростання коефіцієнту тертя після 1500 с. Характер зміни компромісного потенціалу та коефіцієнту тертя пари «сталь – сталь» в присутності наночастинок  $MgZn_2(PO_4)_2$  вказує на значно кращу пасивацію поверхні сталі та утворення стійкішої захисної плівки.

Досліджений вплив додатків наночастинок  $Zn_3(PO_4)_2$  та  $MgZn_2(PO_4)_2$  (0,05 % мас.) на трибологічну поведінку пари «сталь - сталь» при терті в середовищі оливи I-20.

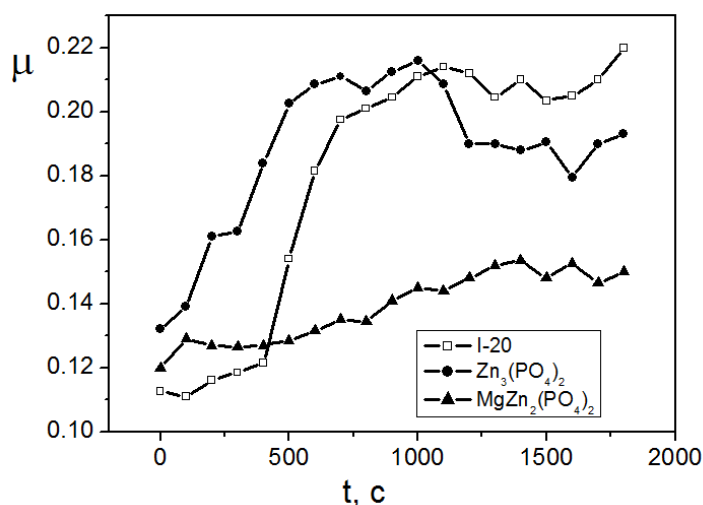


Рис. 7.29. Зміна коефіцієнтів тертя спряжених пар при терті з додатками наночастинок  $Zn_3(PO_4)_2$  і  $MgZn_2(PO_4)_2$  в середовищі I-20 [527]

Як видно з рис. 7.29, позитивний вплив додатків наночастинок  $MgZn_2(PO_4)_2$  на поведінку пари «сталь - сталь» зберігається також і в неводному середовищі, що свідчить про перспективність використання таких наночастинок як комплексного додатка до мастильних середовищ.

*Синтез та дослідження біметалевих наночастинок  $Cu_xAg_{100-x}$  як антифрикційних додатків до мастильних матеріалів*

Як вказувалося вище, використання гідрофільних AgNPs як антифрикційного додатку до мастил є не цілком доцільним, зокрема через високу вартість отримання нанопорошку. Тому досліджена трибологічна поведінка пари «сталь-сталь» при терті у середовищі індустріального мастила за присутності біметалевих наночастинок  $Cu_xAg_{100-x}$  (0,05 % мас.) [528].

Наночастинки  $Cu_xAg_{100-x}$  різного складу синтезовані у воді відновленням сумішей гідроксидів срібла та міді гідрaziном в присутності бутилметакрилату за методикою, описаною в [529]. SEM-зображення та дифрактограми CuAg-NPs наведені в Додатку К (рис. К.4 – К.8). Виявлено, що у всіх випадках отримувані  $Cu_xAg_{100-x}$  є здебільшого кулеподібної форми, а розмір частинок не перевищує

120 нм. Зважаючи на те, що однією з важливих властивостей мастильних композицій є їх стійкість за реальних умов експлуатації механізмів, з використанням XRD досліджено стійкість  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{100-x}$  до окислення атмосферним киснем при 120 °С. Виявлено (рис. 7.30), що під час термообробки окислення  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{100-x}$  відбувається з утворенням  $\text{Cu}_2\text{O}$ , причому збільшення вмісту срібла в продукті приводить до зменшення співвідношення відношення  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$  від 0,54 для  $\text{Cu}_{100}$  до 0,129 для  $\text{Cu}_{25}\text{Ag}_{75}$ , тобто вміст  $\text{Cu}_2\text{O}$  в останньому становить 3,2 % ат.

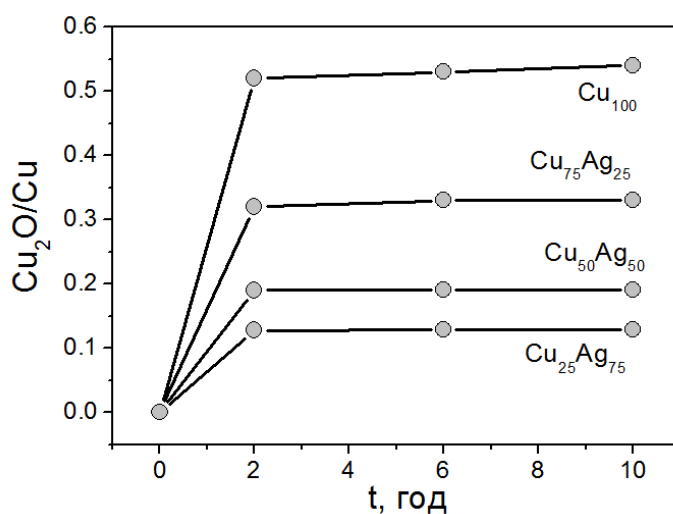


Рис. 7.30. Вміст  $\text{Cu}_2\text{O}$  залежно від часу термообробки  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{100-x}$

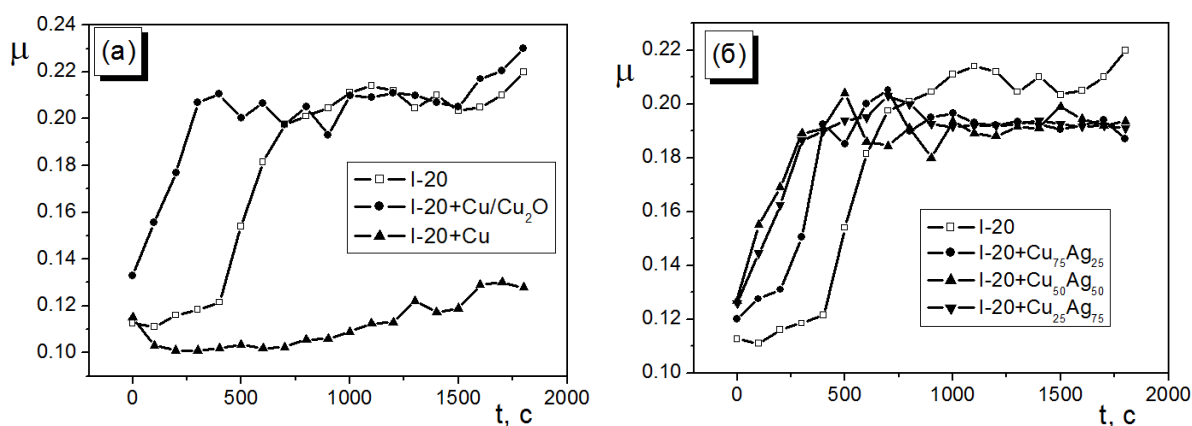


Рис. 7.31. Зміна коефіцієнтів тертя спряжених пар при терті в середовищі I-20 з додатками  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{100-x}$

Найнижче значення коефіцієнту тертя пари «сталь – сталь» досягається в присутності  $\text{Cu}_{100}$  (рис. 7.31) Однак, стабільність таких частинок є досить низькою (див. Рис. 7.30), що не дозволяє використовувати їх як додатки до

мастильних середовищ і вимагає додаткових досліджень методів модифікації їх поверхні. Водночас, додавання до I-20 біметалевих наночастинок  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{100-x}$ , які характеризуються значно вищою стабільністю, також дозволяє знизити значення коефіцієнту тертя пари «сталь – сталь» приблизно на 10 %.

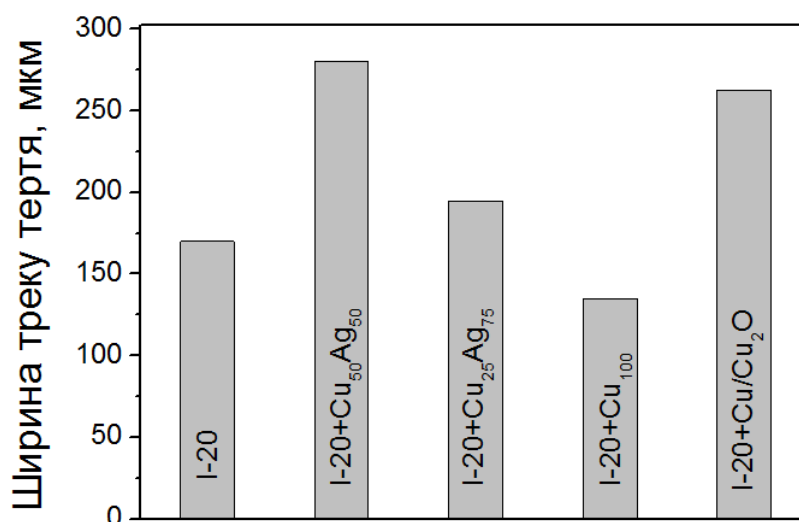


Рис. 7.32. Значення ширини треків на поверхні сталі після тертя в середовищі I-20 за присутності біметалевих наночастинок  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{100-x}$

Із отриманими залежностями коефіцієнту тертя від часу в присутності різних додатків задовільно корелюють значення ширини треків тертя (рис. 7.32), а також морфологія поверхні сталі 20 після проведення випробувань (рис. 7.33).

Як видно з рис. 7.33, найменше руйнування поверхні сталі відбувається за тертя в мастилі з додатком  $\text{Cu}_{100}$ , де можна спостерігати сліди контактної взаємодії тільки на ділянці максимальних навантажень. Додавання до I-20  $\text{Cu}_{100}$  після окислення ( $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ ) значно підсилює руйнування поверхні [528].

Водночас, незважаючи на деяке зростання ширини треку (рис. 7.32), біметалевих наночастинок  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{100-x}$  також позитивно впливають на стійкість поверхні сталі.

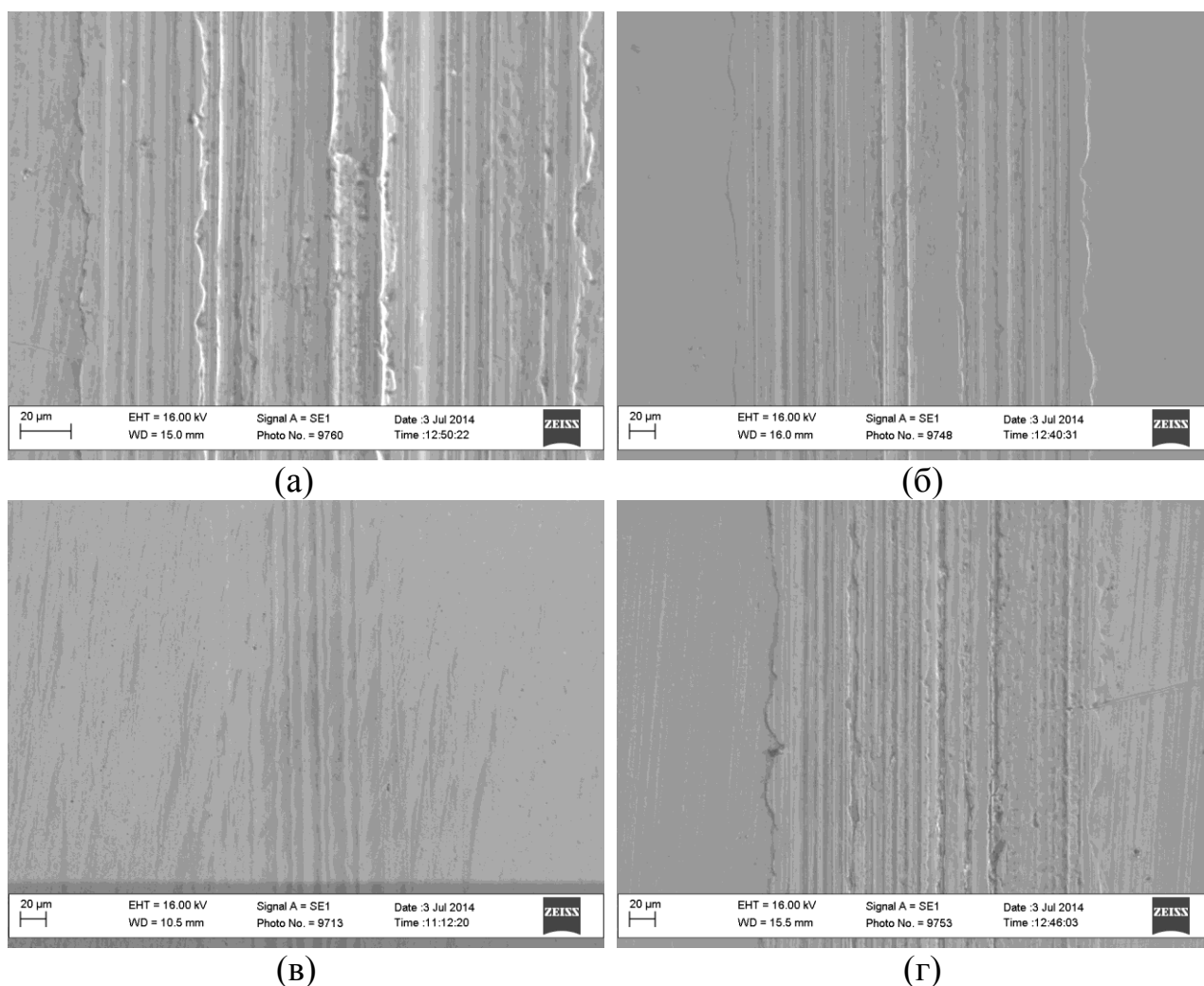


Рис. 7.33. Морфологія поверхонь тертя сталі 20 після випробувань в середовищі I–20 (а) за присутності наночастинок  $\text{Cu}_{50}\text{Ag}_{50}$  (а),  $\text{Cu}_{25}\text{Ag}_{75}$  (б),  $\text{Cu}_{100}$  (в) та  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  (г)

На основі проведених досліджень можна припустити, що найбільш перспективними додатками з антикорозійними та антифрикційними властивостями є наночастинки  $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2$  та  $\text{Cu}_{25}\text{Ag}_{75}$ . Тому досліджений їх вплив на зміну коефіцієнта тертя пари «сталь – сталь» в середовищі трансмісійного мастила ТНК Trans KP 80W–85.

Виявлено (рис. 7.34), що додавання до трансмісійної оливи наночастинок  $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2$  та  $\text{Cu}_{25}\text{Ag}_{75}$  знижує як коефіцієнт тертя пари «сталь–сталь», так і ширину треку тертя.

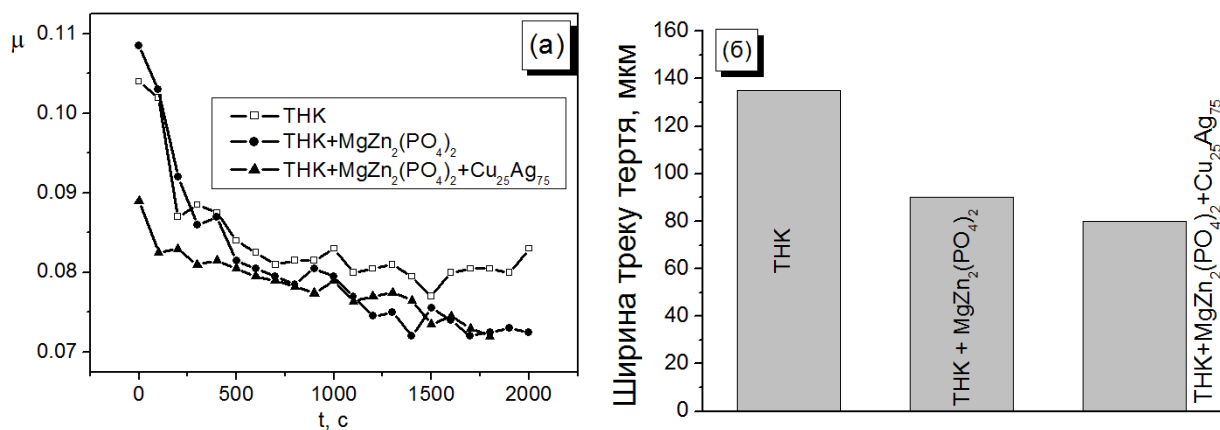


Рис. 7.34. Зміна коефіцієнтів тертя (а) та ширини треків на поверхні сталі (б) при терті в середовищі трансмісійного мастила

Водночас, при використанні як додатка до мастила суміші наночастинок  $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2 + \text{Cu}_{25}\text{Ag}_{75}$ , спостерігається значно менше руйнування поверхні сталі порівняно із використанням лише антикорозійного додатку  $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2$ .

Також композиція « $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2 + \text{Cu}_{25}\text{Ag}_{75}$ » була перевірена як додаток до мастильних матеріалів, які використовуються у вузлах тертя шарошкових бурових доліт. Виявлено, що використання такої композиції дозволяє досить суттєво підвищити ресурс таких доліт (Додаток Л).

## 7.7 Висновки до Розділу 7

Результати досліджень, які наведені в Розділі 7, вказують на величезний спектр можливостей застосування наноматеріалів на основі металевих наночастинок і, відповідно, на перспективність такого відносно нового науково-практичного напрямку як наноматеріалознавство. Слід зазначити, що, на відміну від «масивного» (bulk) матеріалу, зниження розмірності частинки до нанорівня приводить до різних, часто кардинальних змін властивостей речовини. В даній роботі найбільш наочно це продемонстровано на прикладі нікелю – зниження розмірів частинки до 100-200 нм призводить до зростання коерцитивності нікелю на 3 порядки (від  $\sim 1$  до  $\sim 1000$  Oe). Це дозволяє розглядати NiNPs як перспективний матеріал для створення нових наноструктур, здатних до самоорганізації, а також як носіїв для

магнітосепарабельних каталітичних систем. Разом з тим, наноматеріали на основі нікелю і кобальту є активними в процесах за участі водню і мають великі перспективи використання як каталізatori для пристроїв генерування водню гідролізом розчинів боргідриду натрію. Окремо варто відмітити можливість використання наноструктурованого нікелю та наносплавів на його основі при конструюванні нікель-металгідридних батарей. Зокрема, нами показано, що наночастинки на основі нікелю володіють суттєвою розрядною ємністю та встановлено, що значення такої розрядної ємності визначається не лише розміром наночастинки чи її елементним складом у випадку біметалевих наносистем, а, найперше, розміром кристалітів, через межі між якими може дифундувати та/або адсорбуватися водень.

Що ж стосується наночастинок на основі срібла та міді, то в даному Розділі показана їх ефективність для широкого спектра застосувань – як бактерицидних препаратів, в каталізі та машинобудуванні.

Таким чином, все вищевказане підтверджує перспективність досліджень в галузях нанохімії та наноматеріалознавства. При чому, надзвичайно цікавими є бікомпонентні, а в перспективі й полікомпонентні наносистеми, в яких є можливим поєднання, доповнення та синергізм окремих складових.

## ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі розвинуто науковий напрям фундаментального експериментального і теоретичного дослідження процесів формування моно- та біметалевих наносистем в розчинах. На основі узагальнення кінетичних даних та результатів комплексного дослідження властивостей отримуваних наносистем запропоновані механізми формування металевих наночастинок за умов їх гомогенної та гетерогенної нуклеації. Отримані закономірності є теоретичним підґрунтям для розробки та оптимізації методів отримання металевих нанопорошків.

1. Вперше виявлені кореляції між спостережуваними константами швидкостей нуклеації, росту та агрегації і полідисперсністю отримуваних наночастинок міді і срібла. На основі співставлення активаційних параметрів нуклеації і росту наночастинок з редокс-потенціалами відповідних металів показано, що за досліджених умов процес зародження нової фази лімітується хімічним процесом відновлення іонів металів.

2. Вперше проведено молекулярне моделювання термодинаміки та шляхів мінімальної енергії елементарних стадій утворення кластеру  $Ag_4$  як прототипу процесу нуклеації наночастинок металів. Встановлено, що термодинамічна ймовірність ступеневого формування критичного зародка срібла шляхом приєднання іона срібла до зростаючого незарядженого кластера з подальшим відновленням поліатомного катіона  $Ag_n^+$  є вищою порівняно з асоціацією незаряджених атомів  $Ag^0$ .

3. Вперше виведені рівняння для розрахунку концентрації утворюваних частинок та їх розмірів за значеннями спостережуваних констант швидкостей нуклеації і росту та запропонована кінетична модель формування наночастинок



металів за умов їх гомогенної нуклеації, яка враховує стадію утворення зародків. Розрахований діапазон значень кількості атомів в критичному зародкові для наночастинок срібла та іридію.

4. Запропоновано механізм відновлення  $\text{Ag}^+$  гідрaziном на поверхні зростаючої частинки та розраховані константи швидкостей елементарних стадій росту AgNPs. Встановлено, що лімітуючою стадією автокаталітичного росту AgNPs є відновлення комплексу  $[\text{Ag}(\text{N}_2\text{H}_4)]^+$  на поверхні частинки за присутності гідроксид-іонів.

5. Вперше досліджена кінетика формування наночастинок нікелю за реакцією відновлення  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  гідрaziном у розчинах етиленгліколю. Встановлено, що формування наночастинок нікелю в гетерогенних умовах відбувається як послідовність процесів: часткове розчинення гідроксиду нікелю та модифікація поверхні частинок золю  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  комплексом  $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_x](\text{OH})_2$ ; розклад  $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_x](\text{OH})_2$  на поверхні частинок  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  і формування зародків наночастинок; ріст зародків від поверхні завдяки їх взаємодії з розчиненим  $[\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_x](\text{OH})_2$ .

6. Вперше досліджена кінетика формування біметалевих наночастинок Ni-Co за реакцією відновлення відповідних гідроксидів гідрaziном у водних розчинах етиленгліколю. Показано, що швидкість нуклеації Ni-Co-NPs визначається концентрацією  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , а швидкість росту – концентрацією  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .

7. Запропонований одностадійний спосіб синтезу біметалевих наночастинок Ni-Cu розміром 25 – 70 нм за реакцією відновлення суміші гідроксидів нікелю та міді гідрaziном у водних розчинах етиленгліколю без використання поверхнево-активних речовин. Показано, що отримувані Ni-Cu-NPs є наносистемами типу «ядро-оболонка», роль ядра в яких відіграє фаза  $\text{Ni}_{25}\text{Cu}_{75}$ , а оболонки –  $\text{Ni}_{95}\text{Cu}_5$ .

8. Досліджена кінетика контактного відновлення іонів срібла на поверхні наночастинок нікелю і запропонована псевдогомогенна модель процесу.

Встановлено, що властивості отримуваних продуктів залежать від вихідної концентрації іонів срібла в реакційній суміші: при низькій вихідній концентрації  $\text{Ag}^+$  срібло кристалізується у вигляді нанопластинок, а при високій – утворюються нанострижні срібла з включеннями нікелю.

9. Вперше показано, що здатність до наводнення моно- та біметалевих наноструктур на основі нікелю визначається не лише розміром наночастинки чи її елементним складом у випадку біметалевих наносистем, а, найперше, розміром кристалітів, через межі між якими може дифундувати та/або адсорбуватися водень. Показано, що синтезовані моно- та біметалеві наночастинки на основі нікелю демонструють суттєву розрядну ємність – до 140 мАгод/г.

10. Вперше виявлено, що швидкість генерування водню гідролізом лужних розчинів  $\text{NaBH}_4$  за присутності наночастинок складу  $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$  практично не залежить від рН розчину, а порівняння активаційних параметрів реакції з ентальпією активації в'язкої течії розчину після завершення гідролізу вказує на дифузійно контрольовану природу процесу.

11. Показано, що наночастинки нікелю можуть бути використані як металевий наповнювач з низьким порогом перколяції для електропровідних композицій, причиною якого є самоорганізація частинок наповнювача і формування електропровідної 3D сітки в полімерній матриці; показана каталітична активність наночастинок срібла і біметалевих наносистем  $\text{Ni@Ag}$  на прикладі реакції ініційованого окиснення кумену молекулярним киснем; показана висока ефективність  $\text{AgNPs}$ , стабілізованих ПАР біогенного походження відносно широкого спектру грам-негативних та грам-позитивних бактерій; запропонована та апробована композиція на основі біметалевих наночастинок  $\text{Cu}_{25}\text{Ag}_{75}$  та нанорозмірного фосфату складу  $\text{MgZn}_2(\text{PO}_4)_2$  для її використання в складі мастильних матеріалів, які використовуються у вузлах тертя шарошкових бурових доліт

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Lungu, M., Neculae, A., Bunoiu, M., Biris, C. (Eds.) (2015). Nanoparticles' promises and risks. Springer, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-11728-7>
2. Zsigmondy, R.A. (1966). Properties of colloids. In: Nobel lectures, chemistry 1922–1941 (pp. 45-57). Elsevier, Amsterdam.
3. Fedlheim, D.L., Foss, C.A. (2001). Metal nanoparticles. Synthesis, characterization, and applications (1st ed). CRC Press, Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/9780367800475>
4. Aliofkhazraei, M. (Ed.) (2016). Handbook of nanoparticles. Springer, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-15338-4>
5. Shalaev, V.M., Kawata, S. (Eds.) (2006). Nanophotonics with surface plasmons. Elsevier, Amsterdam.
6. Brongersma, M.L., Kik, P.G. (Eds.) (2007). Surface plasmon nanophotonics (Vol. 131). Springer, Cham.
7. Geddes, C.D. (Ed.) (2010). Metal-enhanced fluorescence. New Jersey, Wiley.
8. Louis, C., Pluchery, O. (Eds.) (2012). Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology. Imperial College Press, London.
9. Astruc, D. (Ed.) (2008). Nanoparticles and catalysis. Wiley, Weinheim.
10. Corain, B., Schmid, G., Toshima, N. (Eds.) (2011). Metal nanoclusters in catalysis and materials science: the issue of size control. Elsevier, Amsterdam.
11. Anderson, J.A., Garcia, M.F. (Eds.) (2012). Supported metals in catalysis (2nd edn). Imperial College Press, London.
12. Luque, R., Prinsen, P. (Eds.) (2019). Nanoparticle Design and characterization for catalytic applications in sustainable chemistry. Royal Society of Chemistry, Croydon.
13. Hou, Y., Sellmyer, D.J. (Eds.) (2017). Magnetic nanomaterials: Fundamentals, synthesis and applications. Wiley, Weinheim.

14. Thanh, N.T. (Ed.) (2018). Clinical applications of magnetic nanoparticles: From fabrication to clinical applications. CRC Press, Boca Raton.  
<https://doi.org/10.1201/9781315168258>
15. Domracheva, N., Caporali, M., Rentschler, E. (Eds.) (2018). Novel magnetic nanostructures: Unique properties and applications. Elsevier, Amsterdam.
16. Gutes, A., Hsia, B., Sussman, A., Mickelson, W., Zettl, A., Carraro, C., Maboudian, R. (2012). Graphene decoration with metal nanoparticles: Towards easy integration for sensing applications. *Nanoscale*, 4(2), 438-440.  
<https://doi.org/10.1039/C1NR11537E>
17. Chen, S., Yuan, R., Chai, Y., Hu, F. (2013). Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using metal nanoparticles: A review. *Microchim. Acta*, 180(1–2), 15–32. <https://doi.org/10.1007/s00604-012-0904-4>
18. Keller, T.M. (2004). Transition metal containing ceramic with metal nanoparticles. *US Patent* 6,770,583, Aug. 2004.
19. Волков, С.В., Ковальчук, Є.П., Огенько, В.М., Решетняк, О.В. (2008). Нанохімія, наносистеми, наноматеріали. Наукова думка, Київ
20. Калініна, Н.Є., Никифорчин, Г.М., Калінін, О.В., Маруха, В.І., Кирилів, В.І. (2017). Структура, властивості та використання конструкційних наноматеріалів. Простір-М, Львів.
21. Gedanken, A. (2007). Doping nanoparticles into polymers and ceramics using ultrasound radiation. *Ultrason. Sonochem.*, 14(4), 418–430.  
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.08.005>
22. Formo, E., Yavuz, M.S., Lee, E.P., Lane, L., Xia, Y. (2009). Functionalization of electrospun ceramic nanofibre membranes with noble-metal nanostructures for catalytic applications. *J. Mater. Chem.*, 19(23), 3878–3882.  
<https://doi.org/10.1039/B901509D>
23. Rai, M., Shegokar, R. (Eds.) (2017). Metal nanoparticles in pharma. Springer, Cham.
24. Prasad, R. (Ed.) (2017). Fungal nanotechnology: applications in agriculture, industry, and medicine. Springer, Cham.

25. Thota, S., Crans, D.C. (Eds.) (2018). *Metal nanoparticles: synthesis and applications in pharmaceutical sciences*. Wiley, Weinheim.
26. Kailasa, S. K., Park, T. J., Rohit, J. V., Koduru, J. R. (2019). Antimicrobial activity of silver nanoparticles. In: A. M. Grumezescu (Ed.) *Nanoparticles in pharmacotherapy* (pp. 461-484). William Andrew Publishing, New York.
27. Hill, E.K., Li, J. (2017). Current and future prospects for nanotechnology in animal production. *J. Anim. Sci. Biotechnol.*, 8(1), 26 (13 pp.).  
<https://doi.org/10.1186/s40104-017-0157-5>
28. Kanchi, S., Ahmed, S. (Eds.) (2018). *Green metal nanoparticles: synthesis, characterization and their applications*. Wiley, Weinheim.
29. Husen, A., Iqbal, M. (Eds.) (2019). *Nanomaterials and plant potential*. Springer, Cham.
30. Karthik, L., Kirthi, A.V., Ranjan, S., Srinivasan, V.M. (Eds.) (2020). *Biological synthesis of nanoparticles and their applications*. CRC Press, Boca Raton.
31. Kelsall, R., Hamley, I.W., Geoghegan, M. (Eds.) (2005). *Nanoscale science and technology*. Wiley, Weinheim.
32. Naito, M., Yokoyama, T., Hosokawa, K., Nogi, K. (Eds.) (2018). *Nanoparticle technology handbook*. Elsevier, Amsterdam.
33. Pineda, A., Balu, A.M., Campelo, J.M., Romero, A.A., Carmona, D., Balas, F., Santamaria, J., Luque, R. (2011). A dry milling approach for the synthesis of highly active nanoparticles supported on porous materials. *ChemSusChem*, 4, 1561–1565. <https://doi.org/10.1002/cssc.201100265>
34. Zhang, D.W., Chen, C.H., Zhang, J., Ren, F. (2005). Novel electrochemical milling method to fabricate copper nanoparticles and nanofibers. *Chem. Mater.*, 17(21), 5242–5245. <https://doi.org/10.1021/cm051584c>
35. Luo, N., Li, X.J., Wang, X.H., Mo, F., Wang, H.T. (2010). Synthesis of carbon-encapsulated metal nanoparticles by a detonation method. *Combust. Explos. Shock Waves*, 46(5), 609–613. <https://doi.org/10.1007/s10573-010-0081-x>

36. Bac, L.H., Kwon, Y.S., Kim, J.S., Lee, Y.I., Lee, D.W., Kim, J.C. (2010). Synthesis and characteristic of FeNi<sub>3</sub> intermetallic compound obtained by electrical explosion of wire. *Mater. Res. Bull.*, 45(3), 352–354.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.12.008>
37. Ishihara, S., Koishi, T., Orikawa, T., Suematsu, H., Nakayama, T., Suzuki, T., Niihara, K. (2012). Synthesis of intermetallic NiAl compound nanoparticles by pulsed wire discharge of twisted Ni and Al wires. *Intermetallics*, 23, 134–142.  
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.12.026>
38. Haghighi, N.R., Poursalehi, R. (2015). The effect of liquid environment on composition, colloidal stability and optical properties of nickel nanoparticles synthesized by arc discharge in liquid. *Procedia Mater. Sci.*, 11:347–351.  
<https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.11.119>
39. Swihart, M.T. (2003). Vapor-phase synthesis of nanoparticles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 8(1), 127–133.  
[https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(03\)00007-4](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00007-4)
40. Shanmugavelayutham, G., Selvarajan, V. (2004). Plasma spheroidization of nickel powders in a plasma reactor. *Bull. Mater. Sci.*, 27(5), 453–457.  
<https://doi.org/10.1007/BF02708563>
41. Xia, B., Lenggoro, I.W., Okuyama, K. (2001). Preparation of Ni particles by ultrasonic spray pyrolysis of NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O precursor containing ammonia. *J. Mater. Sci.*, 36(7), 1701–1705. <https://doi.org/10.1023/A:1017560206321>
42. Sau, T.K., Rogach, A.L. (Eds.) (2012). Complex-shaped metal nanoparticles: bottom-up syntheses and applications. Wiley, Weinheim.
43. Faraday, M. (1857). X. The Bakerian Lecture. Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 147, 145–181.  
<https://doi.org/10.1098/rstl.1857.0011>
44. Taton, T.A., Mirkin, Ch.A., Letsinger, R.L. (2000). Scanometric DNA array detection with nanoparticle probes. *Science*, 289(5485), 1757–1760.  
<https://doi.org/10.1126/science.289.5485.1757>

45. Cao, Y.C., Jin, R., Mirkin, Ch.A. (2002). Nanoparticles with raman spectroscopic fingerprints for DNA and RNA detection. *Science*, 297(5586), 1536–1540. <https://doi.org/10.1126/science.297.5586.1536>
46. Zhang, J., Malicka, J., Gryczynski, I., Lakowicz, J. (2005). Surface-enhanced fluorescence of fluorescein-labeled oligonucleotides capped on silver nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 109(16), 7643–7648. <https://doi.org/10.1021/jp0490103>
47. Guo, F., Peng, K., Liang, S., Jia, X., Jiang, X., Qian, L. (2019). One-step synthesis of biomass activated char supported copper nanoparticles for catalytic cracking of biomass primary tar. *Energy*, 180, 584–593. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.05.115>
48. Moazzenchi, B., Montazer, M. (2019). Click electroless plating of nickel nanoparticles on polyester fabric: Electrical conductivity, magnetic and EMI shielding properties. *Colloids Surf. A.*, 571, 110–124. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.065>
49. Li, J., Wang, H., Cui, J., Shi, Q., Zheng, Z., Sun, T., Fukuda, T. (2019). Magnetic micromachine using nickel nanoparticles for propelling and releasing in indirect assembly of cell-laden micromodules. *Micromachines*, 10(6), 370 (13 pp). <https://doi.org/10.3390/mi10060370>
50. Li, J., Lee, K.P., Gopalan, A.I. (2019). One-step preparation of nickel nanoparticle-based magnetic poly (vinyl alcohol) gels. *Coatings*, 9(11), 744. <https://doi.org/10.3390/coatings9110744>
51. Metin, O., Mazumder, V., Ozkar, S, Sun, S. (2010). Monodisperse nickel nanoparticles and their catalysis in hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(5), 1468–1469. <https://doi.org/10.1021/ja909243z>
52. Murugesan, K., Beller, M., Jagadeesh, R.V. (2019). Reusable nickel nanoparticles-catalyzed reductive amination for selective synthesis of primary amines. *Angew. Chem.*, 131(15), 5118–5122. <https://doi.org/10.1002/ange.201812100>
53. Turkevich, J., Stevenson, P., Hillier, J. (1951). A study of the nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.*, 11, 55-75. <https://doi.org/10.1039/DF9511100055>

54. Abecassis, B., Testard, F., Spalla, O., Barboux, P. (2007). Probing in situ the nucleation and growth of gold nanoparticles by small-angle X-ray scattering. *Nano Letters*, 7(6), 1723–1727. <https://doi.org/10.1021/nl0707149>
55. Ohyama, J., Teramura, K., Higuchi, Y., Shishido, T., Hitomi, Y., Kato, K., Tanaka, T. (2011). In situ observation of nucleation and growth process of gold nanoparticles by quick XAFS spectroscopy. *ChemPhysChem*, 12(1), 127–131. <https://doi.org/10.1002/cphc.201000731>
56. Thanh, N.T., Maclean, N., Mahiddine, S. (2014). Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. *Chem. Rev.*, 114(15), 7610-7630. <https://doi.org/10.1021/cr400544s>
57. Polte, J., Tuaeov, X., Wuithschick, M., Fischer, A., Thuenemann, A.F., Rademann, K., Emmerling, F. (2012). Formation mechanism of colloidal silver nanoparticles: analogies and differences to the growth of gold nanoparticles. *Acs Nano* 6(7), 5791–5802. <https://doi.org/10.1021/nm301724z>
58. Van Hying, D.L., Zukoski, C.F. (1998). Formation mechanisms and aggregation behavior of borohydride reduced silver particles. *Langmuir*, 14(24), 7034–7046. <https://doi.org/10.1021/la980325h>
59. Harada, M., Katagiri, E. (2010). Mechanism of silver particle formation during photoreduction using in situ time-resolved SAXS analysis. *Langmuir*, 26(23), 17896–17905. <https://doi.org/10.1021/la102705h>
60. Petroski, J.M., Wang, Z.L., Green, T.C., El-Sayed, M.A. (1998). Kinetically controlled growth and shape formation mechanism of platinum nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 102(18), 3316–3320. <https://doi.org/10.1021/jp981030f>
61. Lopez-Quintela, M.A. (2003). Synthesis of nanomaterials in microemulsions: formation mechanisms and growth control. *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.*, 8(2), 137–144. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(03\)00019-0](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00019-0)
62. Kim, S.W., Park, J., Jang, Y., Chung, Y., Hwang, S., Hyeon, T., Kim, Y.W. (2003). Synthesis of monodisperse palladium nanoparticles. *Nano Lett.*, 3(9), 1289–1291. <https://doi.org/10.1021/nl0343405>



63. Wojnicki, M., Fitzner, K., Luty-Błocho, M. (2016). Kinetic studies of nucleation and growth of palladium nanoparticles. *J. Colloid. Interface Sci.*, 465, 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.066>
64. Watzky, M.A., Finke, R.G. (1997). Transition metal nanocluster formation kinetic and mechanistic studies. A new mechanism when hydrogen is the reductant: slow, continuous nucleation and fast autocatalytic surface growth. *J. Am. Chem. Soc.*, 119(43), 10382–10400. <https://doi.org/10.1021/ja9705102>
65. Mondloch, J.E., Ozkar, S., Finke, R.G. (2018). “Weakly ligated, labile ligand” nanoparticles: The case of  $\text{Ir}(0)_n \cdot (\text{H}^+ \text{Cl}^-)_m$ . *ACS Omega*, 3(11), 14538–14550. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b01569>
66. Laxson, W.W., Finke, R.G. (2014). Nucleation is second order: An apparent kinetically effective nucleus of two for  $\text{Ir}(0)_n$  Nanoparticle formation from  $[(1,5\text{-COD}) \text{Ir}^I \cdot \text{P}_2\text{W}_{15}\text{Nb}_3\text{O}_{62}]^{8-}$  plus hydrogen. *J. Am. Chem. Soc.*, 136(50), 17601–17615. <https://doi.org/10.1021/ja510263s>
67. Khan, Z., Al-Thabaiti, S.A., El-Mossalamy, E.H., Obaid, A.Y. (2009). Studies on the kinetics of growth of silver nanoparticles in different surfactant solutions. *Colloid. Surf. B*, 7, 284–288. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.05.030>
68. Zhou, J., Ralston, J., Sedev, R., Beattie, D.A. (2009). Functionalized gold nanoparticles: synthesis, structure and colloid stability. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 331(2), 251–262. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.12.002>
69. Малинич, С.З. (2009). Синтез та оптичні властивості водних суспензій ультрадисперсного срібла. *Журнал фіз. досл.*, 13(1), 1801–1801.
70. Park, J., Kang, E., Son, S.U., Park, H.M., Lee, M.K., Kim, J., Kim, K.W., Noh, H.J., Park, J.H., Bae, C.J., Park, J.G., Hyeon, T. (2005). Monodisperse Nanoparticles of Ni and NiO: Synthesis, Characterization, Self-Assembled Superlattices, and Catalytic Applications in the Suzuki Coupling Reaction. *Advanced Mater.*, 17(4):429–434. <https://doi.org/10.1002/adma.200400611>
71. Shao, H., Huang, Y., Lee, H.S., Suh, Y.J., Kim, C.O. (2006). Cobalt nanoparticles synthesis from  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  by thermal decomposition. *J. Magn. Mater.*, 304(1), e28–e30. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2006.02.032>

72. Salavati-Niasari, M., Davar, F. (2009). Synthesis of copper and copper (I) oxide nanoparticles by thermal decomposition of a new precursor. *Mater. Lett.*, 63(3), 441–443. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.11.023>
73. Bhatte, K., Deshmukha, K., Patil, Y., Sawant, D., Fujita, S.I., Arai, M., Bhanage, B. (2012). Synthesis of powdered silver nanoparticles using hydrogen in aqueous medium. *Particuology*, 10, 140–143. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2011.05.005>
74. Hartlieb, K., Saunders, M., Jachuck, R., Raston, C. (2010). Continuous flow synthesis of small silver nanoparticles involving hydrogen as the reducing agent. *Green Chem.*, 12, 1012–1017. <https://doi.org/10.1039/C000708K>
75. Nickel, U., zu Castell, A., Poppl, K., Schneider, S. (2000). A silver colloid produced by reduction with hydrazine as support for highly sensitive surface-enhanced Raman spectroscopy. *Langmuir*, 16(23), 9087–9091. <https://doi.org/10.1021/la000536y>
76. Gurusamy, V., Krishnamoorthy, R., Gopal, B., Veeraravagan, V. (2017). Systematic investigation on hydrazine hydrate assisted reduction of silver nanoparticles and its antibacterial properties. *Inorg. Nano-Met. Chem.*, 47(5), 761–767. <https://doi.org/10.1080/15533174.2015.1137074>
77. Song, K.C., Lee, S.M., Park, T.S., Lee, B.S. (2009). Preparation of colloidal silver nanoparticles by chemical reduction method. *Korean J. Chem. Eng.*, 26(1), 153–155. <https://doi.org/10.1007/s11814-009-0024-y>
78. Desai, R., Mankad, V., Gupta, S.K., Jha, P.K. (2012). Size distribution of silver nanoparticles: UV-visible spectroscopic assessment. *Nanosci. Nanotech. Lett.*, 4(1), 30–34. <https://doi.org/10.1166/nml.2012.1278>
79. Mulfinger, L., Solomon, S.D., Bahadory, M., Jeyarajasingam, A.V., Rutkowsky, S.A., Boritz, C. (2007). Synthesis and study of silver nanoparticles. *J. Chem. Educ.*, 84(2), 322–325. <https://doi.org/10.1021/ed084p322>
80. Mavani, K., Shah, M. (2013). Synthesis of silver nanoparticles by using sodium borohydride as a reducing agent. *Int. J. Eng. Res. Technol.*, 2(3), 1–5.
81. Микитюк, З.М., Фечан, А.В., Сушинський, О.Є., Ясиновська, О.Й., Коцун, В.І., Левенець, В.В., Заїченко, О.С., Шевчук, О.М. (2010). Вплив мета-

- лічних наночастинок Ag на електрооптичні властивості рідкокристалічних матеріалів. *Вісн. НУ «Львівська політехніка»*, 681, 139–143.
82. Qin, Y., Ji, X., Jing, J., Liu, H., Wu, H., Yang, W. (2010). Size control over spherical silver nanoparticles by ascorbic acid reduction. *Colloids Surf. A*, 372, 172–176. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.10.013>
83. Szczepanowicz, K., Stefanska, J., Socha, R., Warszynski, P. (2010). Preparation of silver nanoparticles via chemical reduction and their antimicrobial activity. *Physicochem. Probl. Miner. Process*, 45, 85–98.
84. Pushpa, P.R., Annaselvi, A.G., Subramaniam, P. (2013). Synthesis and characterization of  $\beta$ -cyclodextrin capped silver nanoparticles. *Int. J. Nanomater. Biostruct.*, 3, 26–30.
85. Tolaymat, T., Badawy, A., Genaidy, A., Scheckel, K., Luxton, T., Suidan, M. (2010). An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: A systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers. *Sci. Total. Environ.*, 408, 999–1006. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.11.003>
86. Chou, K., Chang, Y., Chiu, L. (2012). Studies on the continuous precipitation of silver nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 4905–4910. <https://doi.org/10.1021/ie202032h>
87. Pencheva, D., Bryaskova, R., Kantardjiev, T. (2012). Polyvinyl alcohol/silver nanoparticles (PVA / AgNps) as a model for testing the biological activity of hybrid materials with included silver nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. C*, 32(7), 2048–2051. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.05.016>
88. Shervani, Z., Ikushima, Y., Sato, M., Kawanami, H., Hakuta, Y., Yokoyama, T., Nagase, T., Kuneida, H., Aramaki, K. (2008). Morphology and size-controlled synthesis of silver nanoparticles in aqueous surfactant polymer solutions. *Colloid Polymer Sci.*, 286, 403–410. <https://doi.org/10.1007/s00396-007-1784-8>
89. Zhang, Z., Shen, W., Xue, J., Liu, Y., Liu, Y., Yan, P., Liu, J., Tang, J. (2018). Recent advances in synthetic methods and applications of silver nanostructures. *Nanoscale Res. Lett.*, 296, 91–124. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.03.023>

90. Lopatina, L.I., Sergeyev, V.G. (2010). The effects of the molecular weight and structure of poly(acrylic acid) on the formation of “blue silver”. *Mosc. Univ. Chem. Bull.*, 65, 331–334. <https://doi.org/10.3103/S002713141005010X>
91. Krutyakov, Y.A., Kudrinskiy, A.A., Olenin, A.Y., Lisichkin, G.V. (2008). Synthesis and properties of silver nanoparticles: advances and prospects. *Russ. Chem. Rev.*, 77(3), 233–257. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEH003751>
92. Olenin, A.Y. (2012). Mechanisms of metal nanoparticle formation. *Nanotech. Russia.*, 7(5-6), 238–242. <https://doi.org/10.1134/S1995078012030123>
93. Чекман, І.С. (2011). «Зелені» нанотехнології й нанопродукти: досягнення та перспективи досліджень. *Наука та інновації*, 7(1), 26–32.
94. Lee, P., Meisel, D. (1982). Adsorption and surface-enhanced raman of dyes on silver and gold sols. *J. Phys. Chem.*, 86(17), 3391–3395. <https://doi.org/10.1021/j100214a025>
95. Krishnaraj, C., Jagan, E.G., Rajasekar, S., Selvakumar, P., Kalaichelvan, P.T., Mohan, N. (2010). Synthesis of silver nanoparticles using *Acalypha indica* leaf extracts and its antibacterial activity against water borne pathogens. *Colloids Surf. B*, 76, 50–56. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.10.008>
96. Vilchis-Nestor, A.R., Sanchez-Mendieta, V., Camacho-Lopez, M.A., Gomez-Espinosa, R.M., Camacho-Lopez, M.A., Arenas-Alatorre, J.A. (2008). Solventless synthesis and optical properties of Au and Ag nanoparticles using *Camellia sinensis* extract. *Mater. Lett.*, 62, 3103–3105. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.01.138>
97. Chandran, S.P., Chaudhary, M., Pasricha R., Ahmad, A., Sastry, M. (2006). Synthesis of gold nanotriangles and silver nanoparticles using *Aloe vera* plant extract. *Biotechnol. Prog.*, 22, 577–583. <https://doi.org/10.1021/bp0501423>
98. Amooaghaie, R., Saeri, M.R., Azizi, M. (2015). Synthesis, characterization and biocompatibility of silver nanoparticles synthesized from *Nigella sativa* leaf extract in comparison with chemical silver nanoparticles. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 120, 400–408. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.06.025>

99. Bar, H., Bhui, D.Kr., Sahoo, G.P., Sarkar, P., De, S.P., Misra, A. (2009). Green synthesis of silver nanoparticles using latex of *Jatropha curcas*. *Colloids Surf. A*, 339, 134–139. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2009.02.008>
100. Погребенник, В., Яковлева, В. (2018). Синтез наночастинок золота та срібла за допомогою екстрактів рослин. In: Сталий розвиток – стан та перспективи. Матеріали міжнародного наукового симпозиуму SDEV-2018, Львів-Славське, Лютий 2018 (pp. 130-133).
101. Płaza, G., Chojniak, J., Mendrek, B., Trzebicka, B., Kvitek, L., Panacek, A., Prucek, R., Zboril, R., Paraszkiwicz, K., Bernat, P. (2016). Synthesis of silver nanoparticles by *Bacillus subtilis* T-1 growing on agro-industrial wastes and producing biosurfactant. *IET Nanobiotechnol.*, 10, 62–68. <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2015.0016>
102. Gurunathan, S., Kalishwaralal, K., Vaidyanathan, R., Deepak, V., Pandian, S.R.K., Muniyandi, J., Hariharan, N., Eom, S.H. (2009). Biosynthesis, purification and characterization of silver nanoparticles using *Escherichia coli*. *Colloids Surf. B*, 74, 328–335. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.07.048>
103. Shahverdi, A.R., Minaeian, S., Shahverdi, H.R., Jamalifar, H., Nohi, A.A. (2007). Rapid synthesis of silver nanoparticles using culture supernatants of *Enterobacteria*: A novel biological approach. *Process Biochem.*, 42, 919–923. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2007.02.005>
104. Kalishwaralal, K., Deepak, V., RamkumarPandian, S., Nellaiah, H., Sangili-yandi, S. (2008). Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles by the culture supernatant of *Bacillus licheniformis*. *Mater. Lett.*, 62, 4411–4413. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.06.051>
105. Nanda, A., Saravanan, M. (2009). Biosynthesis of silver nanoparticles from *Staphylococcus aureus* and its antimicrobial activity against MRSA and MRSE. *Nanomed. Nanotechnol.*, 5, 452–456. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2009.01.012>
106. Vigneshwaran, N., Ashtaputre, N.M., Varadarajan, P.V., Nachane, R.P., Paralikar, K.M., Balasubramanya, R.H. (2007). Biological synthesis of silver

- nanoparticles using the fungus *Aspergillus flavus*. *Mater. Lett.*, 61, 1413–1418. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.07.042>
107. Bhainsa, K.C., D'Souza, S.F. (2006). Extracellular biosynthesis of silver nanoparticles using the fungus *Aspergillus fumigates*. *Colloids Surf. B*, 47, 160–164. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2005.11.026>
108. Maddinedi, S.B., Mandal, B.K., Anna, K.K. (2017). Environment friendly approach for size controllable synthesis of biocompatible silver nanoparticles using diastase. *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 49, 131–136. <https://doi.org/10.1016/j.etap.2016.11.019>
109. Bazmandeh, A.Z., Rezaei, A., Jafarbigloo, H.R.G., Javar, A.M.A., Hassanzadeh, A., Amirian, A., Mehrabi, M. (2020). Green synthesis and characterization of biocompatible silver nanoparticles using *Stachys lavandulifolia* Vahl. extract and their antimicrobial performance study. *J. Environ. Treat. Tech.*, 8(1), 284–290.
110. Du, J., Hu, Z., Yu, Z., Li, H., Pan, J., Zhao, D., Bai, Y. (2019). Antibacterial activity of a novel *Forsythia suspensa* fruit mediated green silver nanoparticles against food-borne pathogens and mechanisms investigation. *Mater. Sci. Eng. C*, 102, 247–253. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.031>
111. Rolim, W.R., Pelegriño, M.T., de Araújo Lima, B., Ferraz, L.S., Costa, F.N., Bernardes, J.S., Seabra, A.B. (2019). Green tea extract mediated biogenic synthesis of silver nanoparticles: Characterization, cytotoxicity evaluation and antibacterial activity. *Appl. Surf. Sci.*, 463, 66–74. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.203>
112. Jalilian, F, Chahardoli, A, Sadrjavadi, K, Fattahi, A, Shokoohinia, Y (2020). Green synthesized silver nanoparticle from *Allium ampeloprasum* aqueous extract: Characterization, antioxidant activities, antibacterial and cytotoxicity effects. *Adv. Powder Technol.*, 31(3), 1323-1332. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.01.011>
113. Kuntiyi, O.I., Kytsya, A.R., Bondarenko, A.B., Mazur, A.S., Mertsalo, I.P., Bazylyak, L.I. (2021). Microplasma synthesis of silver nanoparticles in PVP solutions using sacrificial silver anodes *Colloid Polymer Sci.*, 299(5), 855-863. <https://doi.org/10.1007/s00396-021-04811-y>



114. Tseng, K.H., Chen, Y.C., Shyue, J.J. (2011). Continuous synthesis of colloidal silver nanoparticles by electrochemical discharge in aqueous solutions. *J. Nanopart. Res.*, 13, 1865–1872. <https://doi.org/10.1007/s11051-010-9937-y>
115. Ashkarran, A.A. (2010) A novel method for synthesis of colloidal silver nanoparticles by arc discharge in liquid. *Current Appl. Phys.*, 10, 1442–1447. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.05.010>
116. Zhang, Y.T., Guo, Y., Ma, T.C. (2011). Plasma Catalytic Synthesis of Silver Nanoparticles. *Chin. Phys. Lett.*, 28, 105201–3. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/28/10/105201>
117. Sato, S., Mori, K., Ariyada, O., Atsushi, H., Yonezawa, T. (2011). Synthesis of nanoparticles of silver and platinum by microwave-induced plasma in liquid. *Surf. Coat. Tech.*, 206, 955–958. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.03.110>
118. Shi, Q., Vitichuli, N., Nowak, J., Caldwell, J.M., Breidt, F., Bourham, M, Zhang, X., McCord, M. (2011). Durable antibacterial Ag/polyacrylonitrile (Ag/PAN) hybrid nanofibers prepared by atmospheric plasma treatment and electrospinning. *Europ. Polymer J.*, 47, 1402–1409. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.04.002>
119. Nam, S., Ali, D.M., Kim, J. (2016). Characterization of Alginate/Silver Nanobiocomposites Synthesized by Solution Plasma Process and Their Antimicrobial Properties. *J. Nanomater.*, 4712813. <http://dx.doi.org/10.1155/2016/4712813>
120. Kim, S.C., Kim, S.M., Yoon, G.J., Nam, S.W., Lee, S.Y., Kim, J.W. (2014). Gelatin-based sponge with Ag nanoparticles prepared by solution plasma: Fabrication, characteristics, and their bactericidal effect. *Current Appl. Phys.*, 14, S172-S179. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2013.12.032>
121. Jin, S.H., Kim, S.M., Lee, S.Y., Kim, J.W. (2014). Synthesis and Characterization of Silver Nanoparticles Using a Solution Plasma Process. *J. Nanosci. Nanotechn.*, 14, 8094–8097. <https://doi.org/10.1166/jnm.2014.9428>
122. Kuntiyi, O.I., Mazur, A.S., Kytsyia, A.R., Karpenko, O.V., Bazylyak, L.I., Mertsalo, I.P., Pokynbroda, Y.Ya., Prokopalo, A.M. (2020). Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in solutions of rhamnolipid. *Micro Nano Lett.*, 15(12), 802-807. <https://doi.org/10.1049/mnl.2020.0195>

123. Kuntiyi, O., Shepida, M., Sozanskyi, M., Sukhatskiy, Y., Mazur, A., Kytsya, A., Bazylyak, L. (2021). Sonoelectrochemical synthesis of silver nanoparticles in sodium polyacrylate solution. *Biointerface Res. Appl. Chem.*, 11(4), 12202-12214. <https://doi.org/10.33263/BRIAC114.1220212214>
124. Khaydarov, R.A., Khaydarov, R.R., Gapurova, O., Estrin, Y., Scheper, T. (2009). Electrochemical method for the synthesis of silver nanoparticles. *J. Nanopart. Res.*, 11, 1193–1200. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9513-x>
125. Reicha, F.M., Sarhan, A., Abdel-Hamid, M.I., El-Sherbiny, I.M. (2012). Preparation of silver nanoparticles in the presence of chitosan by electrochemical method. *Carbohydrate Polymers*, 89, 236–244. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.03.002>
126. Blandon, L., Vazquez, M.V., Benjumea, D.M., Ciro, G. (2012). Electrochemical synthesis of silver nanoparticles and their potential use as antimicrobial agent: case study on Escherichia Coli. *Port. Electrochim. Acta*, 30, 135-144. <https://doi.org/10.4152/pea.201202135>
127. Dobre, N., Petică, A., Buda, M., Anicăi, L., Vişan, T. (2014). Electrochemical synthesis of silver nanoparticles in aqueous electrolytes. *UPB Sci. Bull. Series B*, 76, 127–136.
128. Thuc, D.T., Huy, T.Q., Hoang, L.H., Tien, B.C., Chung, P.V., Thuy, N.T., Le, A.T. (2016). Green synthesis of colloidal silver nanoparticles through electrochemical method and their antibacterial activity. *Mater. Lett.*, 181, 173–177. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.06.008>
129. Huy, T.Q., Thanh, N.T.H., Thuy, N.T., Chung, P.V., Hung, P.N., Le, A.T., Hanh, N.T.H. (2017). Cytotoxicity and antiviral activity of electrochemical-synthesized silver nanoparticles against poliovirus. *J. Virol. Methods*, 241, 52–57. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.jviromet.2016.12.015>
130. Kuntiyi, O., Zozulya, G., Kytsya, A. (2021). “Green” Synthesis of Metallic Nanoparticles by Sonoelectrochemical and Sonogalvanic Replacement Methods. *Bioinorg. Chem. Appl.* 2021, 9830644 <https://doi.org/10.1155/2021/9830644>



131. Zozulya, G., Kuntiyi, O., Mnykh, R., Kytsya, A., Bazylyak, L. (2022). Synthesis of silver nanoparticles by sonogalvanic replacement on aluminium powder in sodium polyacrylate solutions. *Ultrason. Sonochem.*, 84, 105951. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2022.105951>
132. Yadav, L., Tripathi, R.M., Prasad, R., Pudake, R.N., Mittal, J. (2017). Antibacterial activity of Cu nanoparticles against E. coli, Staphylococcus aureus and Pseudomonas aeruginosa. *Nano Biomedic. Eng.*, 9(1), 9–14.
133. Saikova, S.V., Vorob'ev, S.A., Nikolaeva, R.B., Mikhlin, Y.L. (2010). Con- ditions for the formation of copper nanoparticles by reduction of copper (II) ions with hydrazine hydrate solutions. *Russ. J. Gen. Chem.*, 80(6), 1122–1127. <https://doi.org/10.1134/S1070363210060149>
134. Xiong, J., Wang, Y., Xue, Q., Wu, X. (2011). Synthesis of highly stable dispersions of nanosized copper particles using L-ascorbic acid. *Green Chem.*, 13, 900. <https://doi.org/10.1039/C0GC00772B>
135. Phul, R., Kaur, C., Farooq, U., Ahmad, T. (2018). Ascorbic acid assisted synthesis, characterization and catalytic application of copper nanoparticles. *Mater. Sci. Eng. Int. J.*, 2(4), 90–94.
136. Zhu, H.T., Lin, Y.S., Yin, Y.S. (2004). A novel one-step chemical method for preparation of copper nanofluids. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 277(1), 100–103. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.026>
137. Granata, G., Onoguchi, A., Tokoro, C. (2019). Preparation of copper nano- particles for metal-metal bonding by aqueous reduction with d-glucose and PVP. *Chem. Eng. Sci.*, 209, 115210. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.115210>
138. Goia, D., Matijevich, E. (1998). Preparation of monodispersed metal par- ticles. *New J. Chem.*, 22, 1203–1215. <https://doi.org/10.1039/A709236I>
139. Ong, H.R., Khan, M.R., Ramli, R., Yunus, R.M. (2014). Synthesis of copper nanoparticles at room temperature using hydrazine in glycerol. In: Applied Mechanics and Materials, vol 481. (p. 21) Trans. Tech. Publications Ltd, Switzerland,.

140. Park, B.K., Jeong, S., Kim, D., Moon, J., Lim, S., Kim, J.S. (2007). Synthesis and size control of monodisperse copper nanoparticles by polyol method. *J. Colloid Interf. Sci.*, 311(2), 417–424. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.039>
141. Prucek, R., Panáček, A., Filip, J., Kvítek, L., Zbořil, R. (2014). Polyacrylate modified copper nanoparticles with controlled size. *Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng.*, 8, 503-509.
142. Wang, J., Liu, J., Guo, X., Yan, L., Lincoln, S.F. (2016). The formation and catalytic activity of silver nanoparticles in aqueous polyacrylate solutions. *Front. Chem. Sci. Eng.*, 10(3), 432–439. <https://doi.org/10.1007/s11705-016-1584-0>
143. Dang, T.M.D., Le, T.T.T., Fribourg-Blanc, E., Dang, M.C. (2011). Synthesis and optical properties of copper nanoparticles prepared by a chemical reduction method. *Adv. Nat. Sci-Nanosci.*, 2(1), 015009. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/2/1/015009>
144. Lisiecki, L., Billoudet, F., Pileni, M.P. (1996). Control of the shape and the size of copper metallic particles. *J. Phys. Chem.*, 100, 4160–4166. <https://doi.org/10.1021/jp9523837>
145. Soomro, R.A., Sherazi, S.H., Memon, N., Shah, M.R., Kalwar, N.H., Hallam, K.R., Shah A (2014). Synthesis of air stable copper nanoparticles and their use in catalysis. *Adv. Mater. Lett.*, 5(4), 191–198. <http://dx.doi.org/10.5185/amlett.2013.8541>
146. Wu, S.H., Chen, D.H. (2004). Synthesis of high-concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions. *J. Colloid Interf. Sci.*, 273, 165–169. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.01.071>
147. Wu, C., Mosher, B.P., Zeng, T. (2005). Simple one-step synthesis of uniform disperse copper nanoparticles. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 879. <https://doi.org/10.1557/PROC-879-Z6.3>
148. Cheng, Z., Zhong, H., Xu, J., Chu, X., Song, Y., Xu, M., Huang, H. (2011). Facile fabrication of ultrasmall and uniform copper nanoparticles. *Mater. Lett.*, 65(19-20), 3005–3008. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.06.037>

149. Shende, S., Ingle, A.P., Gade, A., Rai, M. (2015). Green synthesis of copper nanoparticles by *Citrus medica* Linn. (Idilimbu) juice and its antimicrobial activity. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 31(6), 865–873. <https://doi.org/10.1007/s11274-015-1840-3>
150. Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S.M. (2015). Green synthesis of copper nanoparticles using *Ginkgo biloba* L. leaf extract and their catalytic activity for the Huisgen [3+2] cycloaddition of azides and alkynes at room temperature. *J. Colloid Interf. Sci.*, 457, 141–147. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.07.004>
151. Nasrollahzadeh, M., Sajadi, S.M., Khalaj, M. (2014). Green synthesis of copper nanoparticles using aqueous extract of the leaves of *Euphorbia esula* L and their catalytic activity for ligand-free Ullmann-coupling reaction and reduction of 4-nitrophenol. *RSC Advances*, 4(88), 47313–47318. <https://doi.org/10.1039/C4RA08863H>
152. Cheirmadurai, K., Biswas, S., Murali, R., Thanikaivelan, P. (2014). Green synthesis of copper nanoparticles and conducting nanobiocomposites using plant and animal sources. *RSC Advances*, 4(37), 19507–19511. <https://doi.org/10.1039/C4RA01414F>
153. Honary, S., Barabadi, H., Gharaei-Fathabad, E., Naghibi F. (2012). Green synthesis of copper oxide nanoparticles using *Penicillium aurantiogriseum*, *Penicillium citrinum* and *Penicillium waksmanii*. *Dig. J. Nanomater. Bios.* 7(3), 999–1005.
154. Zain, N.M., Stapley, A.G.F, Shama, G. (2014). Green synthesis of silver and copper nanoparticles using ascorbic acid and chitosan for antimicrobial applications. *Carbohydr. Polym.*, 112, 195–202. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.05.081>
155. Suárez-Cerda, J., Espinoza-Gómez, H., Alonso-Núñez, G., Rivero, I.A., Gochi-Ponce, Y., Flores-López, L.Z. (2017). A green synthesis of copper nanoparticles using native cyclodextrins as stabilizing agents. *J. Saudi Chem. Soc.*, 21(3), 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2016.10.005>

156. Lanje, A.S., Sharma, S.J., Pode, R.B. (2010). Magnetic and electrical properties of nickel nanoparticles prepared by hydrazine reduction method. *Arch. Phys. Res.*, 1, 49–56.
157. Захаров, Ю.А., Колмыков, Р.П. (2008). Получение наноразмерных порошков никеля и кобальта для современной промышленности. *Ползуновский вестник*, 3, 137–140.
158. Xu, L., Srinivasakannan, C., Peng, J., Zhang, D., Chen, G. (2015). Synthesis of nickel nanoparticles by aqueous reduction in continuous flow microreactor. *Chem. Eng. Process*, 9, 44–49. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.04.010>
159. Hui, N., Wang, S., Xie, H., Xu, S., Niu, S., Luo, X. (2015). Nickel nanoparticles modified conducting polymer composite of reduced graphene oxide doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) for enhanced nonenzymatic glucose sensing. *Sens. Actuators B*, 221, 606–613. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.07.011>
160. Jian, X., Zhou, Z., Wu, S., Chen, L., Zeng, Q., Wang, C. (2014). Controllable preparation of Ni nanoparticles for catalysis of coiled carbon fibers growth. *Nanoscale Res. Lett.*, 9(1), 370. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-370>
161. Nouneh, K., Oyama, M., Diaz, R., Abd-Lefdil, M., Kityk, I.V., Bousmina, M. (2011). Nanoscale synthesis and optical features of metallic nickel nanoparticles by wet chemical approaches. *J. Alloys Compd.*, 509, 5882–5886. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.164>
162. Vaezi, M.R., Vishlaghi, M.B., Tabriz, M.F., Moradi, O.M. (2015). Effect of experimental factors on magnetic properties of nickel nanoparticles produced by chemical reduction method using a statistical design. *J. Alloys Compd.*, 635, 118–123. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.112>
163. Neiva, E.G.C., Bergamini, M.F., Oliveira, M.M., Marcolino Jr, L.H., Zarbin, A.J.G. (2014). PVP-capped nickel nanoparticles: Synthesis, characterization and utilization as a glycerol electrosensor. *Sens. Actuators B*, 196, 574–581. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.02.041>

164. Inokawa, H., Maeda, M., Nishimoto, S., Kameshima, Y., Miyake, M., Ichikawa, T., Kojima, Y., Miyaoka, H. (2013). Synthesis of nickel nanoparticles with excellent thermal stability in micropores of zeolite. *Int. J. Hydrogen Energy*, 38, 13579–13586. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.08.027>
165. Ely, T.O., Amiens, C., Chaudret, B. (1999). Synthesis of nickel nanoparticles. Influence of aggregation induced by modification of poly(vinylpyrrolidone) chain length on their magnetic properties. *Chem. Mater.*, 11, 526–529. <https://doi.org/10.1021/cm980675p>
166. LaGrow, A.P., Ingham, B., Cheong, S., Williams, G.V.M., Dotzler, C., Toney, M.F., Jefferson, D.A., Corbos, E.C., Bishop, P.T., Cookson, J., Tilley, R.D. (2012). Synthesis, alignment, and magnetic properties of monodisperse nickel nanocubes. *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 855–858. <https://doi.org/10.1021/ja210209r>
167. Hou, Y., Kondoh, H., Ohta, T., Gao, S. (2005). Size-controlled synthesis of nickel nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.*, 241, 218–222. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.09.045>
168. Donegan, K.P., Godsell, J.F., Otway, D.J., Morris, M.A., Roy, S., Holmes, J.D. (2012). Size-tuneable synthesis of nickel nanoparticles. *J. Nanopart. Res.*, 14, 670. <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0670-y>
169. Pandey, A., Manivannan, R. (2015). Chemical reduction technique for the synthesis of nickel nanoparticles. *Int. J. Eng. Res. Appl.*, 5, 96–100.
170. Argueta-Figueroa, L., Morales-Luckie, R.A., Scougall-Vilchis, R.J., Olea-Mejía, O.F. (2014). Synthesis, characterization and antibacterial activity of copper, nickel and bimetallic Cu-Ni nanoparticles for potential use in dental materials. *Prog. Nat. Sci-Mater.*, 24, 321–328. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2014.07.002>
171. Davar, F., Fereshteh, Z., Salavati-Niasari, M. (2009). Nanoparticles Ni and NiO: synthesis, characterization and magnetic properties. *J Alloys Compd*, 476, 797–801. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.09.121>
172. Eluri, R., Paul, B. (2012) Microwave assisted greener synthesis of nickel nanoparticles using sodium hypophosphite. *Mater. Lett.*, 76, 36–39. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.02.049>

173. Omrani, A.D., Bousninaa, M.A., Smiri, L.S., Taibi, M., Leoned, P., Schoenstein, F., Jouini, N. (2010). Elaboration of nickel nanoparticles by modified polyol process and their spark plasma sintering, characterization and magnetic properties of the nanoparticles and the dense nano-structured material. *Mater. Chem. Phys.*, 123, 821–828. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.05.068>
174. Khanna, P.K., More, P.V., Jawalkar, J.P., Bharate, B.G. (2009). Effect of reducing agent on the synthesis of nickel nanoparticles. *Mater. Lett.*, 63, 1384–1386. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.02.013>
175. Pandian, C.J., Palanivel, R., Dhananasekaran, S. (2015). Green synthesis of nickel nanoparticles using *Ocimum sanctum* and their application in dye and pollutant adsorption. *Chin. J. Chem. Eng.*, 23, 1307–1315. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2015.05.012>
176. Bai, L., Yuan, F., Tang, Q. (2008). Synthesis of nickel nanoparticles with uniform size via a modified hydrazine reduction route. *Mater. Lett.*, 62, 2267–2270. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.11.061>
177. Eluri, R., Paul, B. (2012) Synthesis of nickel nanoparticles by hydrazine reduction: mechanistic study and continuous flow synthesis. *J. Nanopart. Res.*, 14, 800. <https://doi.org/10.1007/s11051-012-0800-1>
178. Chen, D.H., Hsieh, C.H. (2002). Synthesis of nickel nanoparticles in aqueous cationic surfactant solutions. *J. Mater. Chem.*, 12, 2412–2415. <https://doi.org/10.1039/B200603K>
179. Carroll, K.J., Reveles, J.U., Shultz, M.D., Khanna, S.N., Carpenter, E.E. (2011). Preparation of elemental Cu and Ni Nanoparticles by the polyol method: an experimental and theoretical approach. *J. Phys. Chem. C*, 115, 2656–2664. <https://doi.org/10.1021/jp1104196>
180. Demidova, Y., Simakova, I., Prosvirin, I. (2016). Size-controlled synthesis of Ni and Co metal nanoparticles by the modified polyol method. *Int. J. Nanotechnol.*, 13, 3–14.
181. Singh, M., Kumar, M., Stepanek, F., Ulbrich, P., Svoboda, P., Santava, E., Singla, M.L. (2011). Liquid-Phase Synthesis of Nickel Nanoparticles



- stabilized by PVP and study of their structural and magnetic properties. *Adv. Mat. Lett.*, 2, 409–414. <http://dx.doi.org/10.5185/amlett.2011.4257>
182. Chou, K.S., Chang, S.C., Huang, K.C. (2006). Study on the characteristics of nanosized nickel particles using sodium borohydride to promote conversion. *Adv. Tech. Mat. Proc. J.*, 8, 172–179.
183. Hou, Y., Gao, S. (2003). Monodisperse nickel nanoparticles prepared from a monosurfactant system and their magnetic properties. *J. Mater. Chem.*, 13, 1510–1512. <https://doi.org/10.1039/B303226D>
184. Whitehead, C.B., Ozkar, S., Finke, R.G. (2019). LaMer's 1950 Model for Particle Formation of Instantaneous Nucleation and Diffusion-Controlled Growth: A Historical Look at the Model's Origins, Assumptions, Equations, and Underlying Sulfur Sol Formation Kinetics Data. *Chem. Mater.*, 31(18), 7116–7132. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01273>
185. Фольмер, М. (1986). Кинетика образования новой фазы. Наука, Москва.
186. Ковальчук, Є.П., Решетняк, О.В. (2006). Фізична хімія. ЛНУ ім. І. Франка, Львів.
187. Юров, В.М., Лауринас, В.Ч., Гученко, С.А., Завацкая, О.Н. (2012). Размерные эффекты и поверхностное натяжение чистых металлов. *Успехи современного естествознания*, (7), 88–93.
188. Рехвиашвили, С.Ш., Кишტიкова, Е.В., Кармокова, Р.Ю., Кармоков, А.М. (2007). К расчету постоянной Толмена. *Письма в ЖТФ*, 33(2), 1–7.
189. Tolman, R.C. (1949). The effect of droplet size on surface tension. *J. Chem. Phys.*, 17(3), 333–337. <https://doi.org/10.1063/1.1747247>
190. Rekhviashvili, S.Sh., Kishtikova, E.V. (2011). On the size dependence of the surface tension. *Tech. Phys.*, 56, 143–146. <https://doi.org/10.1134/S106378421101021X>
191. Ru-Zeng, Z., Xiao-Song, W. (2010). Thermodynamic theory of the Tolman's length. *Chin. Phys. B*, 19(7), 076801(1–4).

192. Слезов, В.В., Остапчук, П.Н. (2011). Кинетика зарождения твердой фазы в переохлажденных расплавах или жидкостях в теплоизолированных условиях. (Начальная стадия). *Физ. Тверд. Тела*, 53(3), 544–549.
193. Колмогоров, А.Н. (1937). К статистической теории кристаллизации металлов. *Изв. АН СССР Сер. матем.*, 1(3), 355–359.
194. William, J., Mehl, R. (1939). Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Trans. Metall. Soc. AIME*, 135, 416–442.
195. Лежнин, С.И., Чернов, А.А. (2007). О росте новой фазы в веществе, находящемся в метастабильном состоянии. *ПМТФ*, 48(2), 75–80.
196. Farkas, L. (1927). Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen. *Z. Phys. Chem.*, 125(1), 236–242. <https://doi.org/10.1515/zpch-1927-12513>
197. Вольф, А.А., Фоминых, Е.Г., Анисимов, М.П. (2008). Природа расхождения эмпирических данных по скорости нуклеации в парогазовых системах. *Вестник НГУ Сер. Физика*, 3(3), 46–52.
198. Martin, G. (2006). Reconciling the classical nucleation theory and atomic scale observations and modeling. *Adv. Eng. Mater.*, 8(12), 1231–1236. <https://doi.org/10.1002/adem.200600247>
199. Takiya, T., Furukawa, K., Fukuda, N., Han, M., Yaga, M. (2016). Nucleation kinetics, size effects, and surface treatment. In: M. Aliofkhazraei (Ed.) *Handbook of nanoparticles* (pp. 1-17). Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-15338-4\\_15](https://doi.org/10.1007/978-3-319-15338-4_15)
200. Быстрицкая, Е.В., Карпужин, О.Н. (2009). Флуктуационная кинетика формирования наночастиц. *Химическая физика*, 28(10), 91–96.
201. Hodges, R.J., Pickering, W.F. (1966). The oxidation of hydrazine by silver (I) oxide. *Aust. J. Chem.*, 19(6), 981–991. <https://doi.org/10.1071/CH9660981>
202. Chen, J.P., Lim, L.L. (2002). Key factors in chemical reduction by hydrazine for recovery of precious metals. *Chemosphere*, 49(4), 363–370. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00305-3](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00305-3)



203. Al-Thabaiti, S.A., Al-Nowaiser, F.M., Obaid, A.Y., Al-Youbi, A.O., Khan, Z. (2008). Formation and characterization of surfactant stabilized silver nanoparticles: a kinetic study. *Colloids Surf. B*, 67(2), 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.08.022>
204. Hussain, J.I., Kumar, S., Hashmi, A.A., Khan, Z. (2011). Silver nanoparticles: preparation, characterization, and kinetics. *Adv. Mater. Lett.*, 2(3), 188-194.
205. Donati, I., Travan, A., Pelillo, C., Scarpa, T., Coslovi, A., Bonifacio, A., Paoletti, S. (2009). Polyol synthesis of silver nanoparticles: mechanism of reduction by alditol bearing polysaccharides. *Biomacromolecules*, 10(2), 210–213. <https://doi.org/10.1021/bm801253c>
206. Zaheer, Z. (2012). Nucleation and growth kinetics of silver nanoparticles prepared by glutamic acid in micellar media. *Int. J. Chem. Kinet.*, 44(10), 680–691. <https://doi.org/10.1002/kin.20711>
207. Alsawafta, M., Badilescu, S., Packirisamy, M., Truong, V.V. (2011). Kinetics at the nanoscale: formation and aqueous oxidation of copper nanoparticles. *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, 104(2), 437–450. <https://doi.org/10.1007/s11144-011-0352-x>
208. Li, Z., Han, C., Shen, J. (2006). Reduction of Ni<sup>2+</sup> by hydrazine in solution for the preparation of nickel nanoparticles. *J. Mater. Sci.*, 41(11), 3473–3480. <https://doi.org/10.1007/s10853-005-5874-z>
209. LaMer, V.K., Dinegar, R.H. (1950). Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.*, 72(11), 847–4854. <https://doi.org/10.1021/ja01167a001>
210. Sugimoto, T. (1987). Preparation of monodispersed colloidal particles. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 28, 65–108. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(87\)80009-X](https://doi.org/10.1016/0001-8686(87)80009-X)
211. Sugimoto, T., Shiba, F., Sekiguchi, T., Itoh, H. (2000). Spontaneous nucleation of monodisperse silver halide particles from homogeneous gelatin solution I: silver chloride. *Colloids Surf. A*, 164(2-3), 183–203. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00366-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00366-0)

212. Chu, D.B., Owen, J.S., Peters, B. (2017). Nucleation and growth kinetics from LaMer burst data. *J. Phys. Chem. A*, 121(40), 7511–7517. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b08368>
213. Sugimoto, T. (2007). Underlying mechanisms in size control of uniform nanoparticles. *J. Colloid. Interf. Sci.*, 309(1), 106–118. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.01.036>
214. Zimmermann, N.E., Vorselaars, B., Quigley, D., Peters, B. (2015). Nucleation of NaCl from aqueous solution: Critical sizes, ion-attachment kinetics, and rates. *J. Am. Chem. Soc.*, 137(41), 13352–13361. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b08098>
215. Vreeland, E.C., et al (2015). Enhanced nanoparticle size control by extending LaMer's mechanism. *Chem. Mater.*, 27(17), 6059–6066. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02510>
216. Wang, Z.L., Ma, H., Wang, F., Li, M., Zhang, L.G., Xu, X.H. (2016). Controllable Synthesis and Magnetic Properties of Monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles. *Chin Phys. Lett.*, 33(10), 107501. <https://doi.org/10.1088/0256-307x/33/10/107501>
217. Rakhshae, R., Noorani, Y. (2017). Extending LaMer's mechanism using open system for increasing forced and controlled growth of Au nanoparticles: Desired decreasing Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles size during simultaneous synthesis in optimized conditions. *Adv. Powder. Technol.*, 28(7), 1797–1814. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.04.021>
218. Qiao, L., et al (2017). Standardizing size-and shape-controlled synthesis of monodisperse magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanocrystals by identifying and exploiting effects of organic impurities. *ACS Nano*, 11(6), 6370–6381. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b02752>
219. Kwon, S.G., et al. (2007). Kinetics of monodisperse iron oxide nanocrystal formation by “heating-up” process. *J. Am. Chem. Soc.*, 129(41), 12571–12584. <https://doi.org/10.1021/ja074633q>
220. John, S.S., Nan, Z., Hu, N., Schaefer, D.W., Angelopoulos, A.P. (2013). A nano-scale-modified LaMer model for particle synthesis from inorganic tin-platinum complexes. *J. Mater. Chem. A*, 1(31), 8903–8916. <https://doi.org/10.1039/C3TA11552F>

221. Polte, J., Ahner, T.T., Delissen, F., Sokolov, S., Emmerling, F., Thünemann, A.F., Kraehnert, R. (2010). Mechanism of gold nanoparticle formation in the classical citrate synthesis method derived from coupled in situ XANES and SAXS evaluation. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(4), 1296–1301. <https://doi.org/10.1021/ja906506j>
222. Polte, J., et al (2010). Nucleation and growth of gold nanoparticles studied via in situ small angle X-ray scattering at millisecond time resolution. *ACS Nano*, 4(2), 1076–1082. <https://doi.org/10.1021/nn901499c>
223. Takesue, M., Tomura, T., Yamada, M., Hata, K., Kuwamoto, S., Yonezawa, T. (2011). Size of elementary clusters and process period in silver nanoparticle formation. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(36), 14164–14167. <https://doi.org/10.1021/ja202815y>
224. Patakfalvi, R., Papp, S., Dékány, I. (2007). The kinetics of homogeneous nucleation of silver nanoparticles stabilized by polymers. *J. Nanoparticle Res.*, 9(3), 353–364. <https://doi.org/10.1007/s11051-006-9139-9>
225. Tatarchuk, V.V., Sergievskaya, A.P., Druzhinina, I.A., Zaikovskiy, V.I. (2011). Kinetics and mechanism of the growth of gold nanoparticles by reduction of tetrachloroauric acid by hydrazine in Triton N-42 reverse micelles. *J. Nanoparticle Res.*, 13(10), 4997. <https://doi.org/10.1007/s11051-011-0481-1>
226. Streszewski, B., Jaworski, W., Paclawski, K., Csapó, E., Dékány, I., Fitzner, K. (2012). Gold nanoparticles formation in the aqueous system of gold (III) chloride complex ions and hydrazine sulfate – kinetic studies. *Colloids Surf. A*, 397, 63–72. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.01.031>
227. Luty-Błoch, M., Wojnicki, M., Fitzner, K. (2017). Gold nanoparticles formation via Au (III) complex ions reduction with L-ascorbic acid. *Int. J. Chem. Kinet.*, 49(11), 789–797. <https://doi.org/10.1002/kin.21115>
228. Wojnicki, M., Fitzner, K., Luty-Błoch, M. (2016). Kinetic studies of nucleation and growth of palladium nanoparticles. *J. Colloid Interf. Sci.*, 465, 190–199. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.066>

229. Frias Batista, L.M., Meader, V.K., Romero, K., Kunzler, K., Kabir, F., Bullock, A., Tibbetts, K.M. (2019). Kinetic Control of  $[\text{AuCl}_4]^-$  Photochemical Reduction and Gold Nanoparticle Size with Hydroxyl Radical Scavengers. *J. Phys. Chem. B*, 123(33), 7204–7213. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04643>
230. Byun, J., Kim K.H., Kim, B.K., Chang, J.W., Cho, S.K., Kim, J.J. (2019). Gravimetric analysis of the autocatalytic growth of copper microparticles in aqueous solution. *RSC Adv.*, 9(65), 37895–37900. <https://doi.org/10.1039/C9RA06842B>
231. LaGrow, A.P., Ingham, B., Toney, M.F., Tilley, R.D. (2013). Effect of surfactant concentration and aggregation on the growth kinetics of nickel nanoparticles. *J. Phys. Chem. C*, 117(32), 16709–16718. <https://doi.org/10.1021/jp405314g>
232. Amirjani, A., Haghshenas, D.F. (2018). Modified Finke–Watzky mechanisms for the two-step nucleation and growth of silver nanoparticles. *Nanotechnology*, 29(50), 505602. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aae3dd>
233. Widegren, J.A., Aiken, J.D., Özkar S., Finke R.G. (2001). Additional investigations of a new kinetic method to follow transition-metal nanocluster formation, including the discovery of heterolytic hydrogen activation in nanocluster nucleation reactions. *Chem. Mater.*, 13(2), 312–324. <https://doi.org/10.1021/cm0006852>
234. Besson, C., Finney, E.E., Finke R.G. (2005). Nanocluster nucleation, growth, and then agglomeration kinetic and mechanistic studies: A more general, four-step mechanism involving double autocatalysis. *Chem. Mat.*, 17(20), 4925–4938. <https://doi.org/10.1021/cm050207x>
235. Finney, E.E., Finke, R.G. (2008). The four-step, double-autocatalytic mechanism for transition-metal nanocluster nucleation, growth, and then agglomeration: Metal, ligand, concentration, temperature, and solvent dependency studies. *Chem. Mat.*, 20(5), 1956–1970. <https://doi.org/10.1021/cm071088j>
236. Finney, E.E., Shields, S.P., Buhro, W.E., Finke, R.G. (2012). Gold nanocluster agglomeration kinetic studies: evidence for parallel bimolecular plus autocatalytic agglomeration pathways as a mechanism-based alternative to an avrami-based analysis. *Chem. Mater.*, 24(10), 1718–1725. <https://doi.org/10.1021/cm203186y>

237. Özkar, S., Finke, R.G. (2016). Palladium(0) nanoparticle formation, stabilization, and mechanistic studies: Pd(acac)<sub>2</sub> as a preferred precursor, [Bu<sub>4</sub>N]·2HPO<sub>4</sub> stabilizer, plus the stoichiometry, kinetics, and minimal, four-step mechanism of the palladium nanoparticle formation and subsequent agglomeration reactions. *Langmuir*, 32(15), 3699–3716. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00013>
238. Özkar, S., Finke, R.G. (2017). Dust effects on nucleation kinetics and nanoparticle product size distributions: Illustrative case study of a prototype Ir(0)<sub>n</sub> transition-metal nanoparticle formation system. *Langmuir*, 33(26), 6550–6562. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01219>
239. Özkar, S., Finke, R.G. (2017). Nanoparticle Nucleation is termolecular in metal and involves hydrogen: Evidence for a kinetically effective nucleus of three {Ir<sub>3</sub>H<sub>2x</sub>·P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>62</sub>}<sup>6-</sup> in Ir(0)<sub>n</sub> nanoparticle formation from [(1,5-COD) Ir<sup>I</sup>·P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>Nb<sub>3</sub>O<sub>62</sub>]<sup>8-</sup> plus dihydrogen. *J. Am. Chem. Soc.*, 139(15), 5444–5457. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b00958>
240. Bentea, L., Watzky, M.A., Finke, R.G. (2017). Sigmoidal nucleation and growth curves across nature fit by the Finke–Watzky model of slow continuous nucleation and autocatalytic growth: explicit formulas for the lag and growth times plus other key insights. *J. Phys. Chem. C*, 121(9), 5302–5312. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12021>
241. Watzky, M.A., Finney, E.E., Finke, R.G. (2008). Transition-metal nanocluster size vs formation time and the catalytically effective nucleus number: a mechanism-based treatment. *J. Am. Chem. Soc.*, 130(36), 11959–11969. <https://doi.org/10.1021/ja8017412>
242. Özkar, S., Finke, R.G. (2017). Silver nanoparticles synthesized by microwave heating: A kinetic and mechanistic re-analysis and re-interpretation. *J. Phys. Chem. C*, 121(49), 27643–27654. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06323>
243. Lisiecki, L., Billoudet, F., Pileni, M.P. (1996). Control of the shape and the size of copper metallic particles. *J. Phys. Chem.*, 100, 4160–4166. <https://doi.org/10.1021/jp9523837>

244. Litvin, V.A., Galagan, R.L., Minaev, B.F. (2012). Kinetic and mechanism formation of silver nanoparticles coated by synthetic humic substances. *Colloids Surf. A*, 414, 234–243. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.08.036>
245. Литвин, В.А., Галаган, Р.Л., Мінаєв, Б.П. (2010). Експериментальне і теоретичне дослідження механізму формування срібних нанокластерів у реакції відновлення  $\text{Ag}^+$ -йона 1,2-дигідроксиантрахіноном. *Укр. хім. журн.*, 76(7), 24–28.
246. Roselina, N.N.R., Azizan, A. (2012). Ni nanoparticles: Study of particles formation and agglomeration. *Procedia Eng.*, 41, 1620–1626. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2012.07.359>
247. Litvin, V.A., Galagan, R.L., Minaev, B.F. (2011). Fabrication of gold nanoparticles using synthetic humic substances as a reductive and capping reagent. *Вісн. Черкаського ун-ту. Сер. «Хімічні науки»*, 195(I), 3–11.
248. Huang, Z.Y., Mills, G., Hajek, B. (1993). Spontaneous formation of silver particles in basic 2-propanol. *J. Phys. Chem.*, 97(44), 11542–11550. <https://doi.org/10.1021/j100146a031>
249. Литвин, В.А., Галаган, Р.Л. (2008). Потенціометричне дослідження кінетики і механізму утворення наночастинок срібла в реакції відновлення  $\text{Ag}^+$ -йонів синтетичними фульватами. *Наукові записки Терноп. нац. пед. унів. Серія «Хімія»*, 13, 47–50.
250. Yu, H., Gibbons, P.C., Kelton, K.F., Buhro, W.E. (2001). Heterogeneous seeded growth: a potentially general synthesis of monodisperse metallic nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 123(37), 9198–9199. <https://doi.org/10.1021/ja016529t>
251. Berhault, G., Bausach, M., Bisson, L., Becerra, L., Thomazeau, C., Uzio, D. (2007). Seed-mediated synthesis of Pd nanocrystals: factors influencing a kinetic-or thermodynamic-controlled growth regime. *J. Phys. Chem. C*, 111(16), 5915–5925. <https://doi.org/10.1021/jp0702752>
252. Sau, T.K., Pal A., Jana, N.R., Wang, Z.L., Pal, T. (2001). Size controlled synthesis of gold nanoparticles using photochemically prepared seed particles. *J. Nanopart. Res.*, 3(4), 257–261. <https://doi.org/10.1023/A:1017567225071>



253. Gole, A., Murphy, C.J. (2004). Seed-mediated synthesis of gold nanorods: role of the size and nature of the seed. *Chem. Mater.*, 16(19), 3633–3640. <https://doi.org/10.1021/cm0492336>
254. Roh, J., Yi J., Kim, Y. (2010). Rapid, reversible preparation of size-controllable silver nanoplates by chemical redox. *Langmuir*, 26(14), 11621–11623. <https://doi.org/10.1021/la1016627>
255. Hegde, H., Santhosh, C., Sinha, R.K. (2019). Seed mediated synthesis of highly stable CTAB capped triangular silver nanoplates for LSPR sensing. *Mater. Res. Express*, 6(10), 105075. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3d8c>
256. Gao, C., Goebel, J., Yin, Y. (2013). Seeded growth route to noble metal nanostructures. *J. Mater. Chem. C*, 1(25), 3898–3909. <https://doi.org/10.1039/C3TC30365A>
257. Kuttner, C., et al (2018). Seeded growth synthesis of gold nanotriangles: Size control, SAXS analysis, and SERS performance. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10(13), 11152–11163. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b19081>
258. Sánchez-Iglesias, A., Winckelmans, N., Altantzis, T., Bals, S., Grzelczak, M., Liz-Marzán, L.M. (2017). High-yield seeded growth of monodisperse pentatwinned gold nanoparticles through thermally induced seed twinning. *J. Am. Chem. Soc.*, 139(1), 107–110. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b12143>
259. Ni, X., Zhao, Q., Zheng, H., Li, B., Song, J., Zhang, D., Zhang, X. (2005). A novel chemical reduction route towards the synthesis of crystalline nickel nanoflowers from a mixed source. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 23, 4788–4793. <https://doi.org/10.1002/ejic.200500453>
260. Bastús, N.G., Comenge, J., Puentes, V. (2011). Kinetically controlled seeded growth synthesis of citrate-stabilized gold nanoparticles of up to 200 nm: size focusing versus Ostwald ripening. *Langmuir*, 27(17), 11098–11105. <https://doi.org/10.1021/la201938u>
261. Sabir, T.S., et al (2013). Mechanistic investigation of seeded growth in triblock copolymer stabilized gold nanoparticles. *Langmuir*, 29(12), 3903–3911. <https://doi.org/10.1021/la400387h>

262. Yao, Q., Yuan, X., Fung, V., Yu, Y., Leong, D.T., Jiang, D.E., Xie, J. (2017). Understanding seed-mediated growth of gold nanoclusters at molecular level. *Nature Commun.*, 8(1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00970-1>
263. Эллерт, О.Г., Цодиков, М.В., Николаев, С.А., Новоторцев, В.М. (2014). Биметаллические наносплавы в гетерогенном катализе промышленно важных реакций: синергизм и структурная организация активных компонентов. *Усп. Хим.*, 83(8), 718–732.
264. Bochicchio, D., Ferrando, R. (2013). Morphological instability of core-shell metallic nanoparticles. *Phys. Rev. B Condens. Matter.*, 87(16), 165435. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.165435>
265. Langlois, C., Li, Z.L., Yuan, J., Alloyeau, D., Nelayah, J., Bochicchio, D., Ferrando, R., Ricolleau, C. (2012). Transition from core-shell to Janus chemical configuration for bimetallic nanoparticles. *Nanoscale*, 4, 3381–3388. <https://doi.org/10.1039/C2NR11954D>
266. Ponc, V. (2001). Alloy catalysts: the concepts. *Appl. Catal. A*, 222, 31–45. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00828-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00828-6)
267. Wang, L., Xie, H., Tian, Z., Zhu, L., Bing, N., Wang, L. (2010). One-step solution synthesis of Ag-Cu nanoalloys. In: Book of abstracts of Symposium on photonics and optoelectronic, China, 2010. <https://doi.org/10.1109/SOPO.2010.5504276>
268. Tan, K.S., Cheong, K.Y. (2013). Advances of Ag, Cu, and Ag-Cu alloy nanoparticles synthesized via chemical reduction route. *J. Nanopart. Res.*, 15, 1537–1568. <https://doi.org/10.1007/s11051-013-1537-1>
269. Sopousek, J., Pinkas, J., Broz, P., Bursik, J., Vykoukal, V., Skoda, D., Styskalik, A., Zobac, O., Vrestal, J., Hrdlicka, A., Simbera, J. (2014). Ag-Cu colloid synthesis: bimetallic nanoparticle characterisation and thermal treatment. *J. Nanomater.*, 2014, 1–13. <https://doi.org/10.1155/2014/638964>
270. Guo, H., Chen, Y., Ping, H., Wang, L., Peng, D.L. (2012). One-pot synthesis of hexagonal and triangular nickel-copper alloy nanoplates and their magnetic and catalytic properties. *J. Mater. Chem.*, 22, 8336–8344. <https://doi.org/10.1039/C2JM16095A>



271. Delsante, S., Borzone, G., Novakovic, R., Piazza, D., Pigozzi, G., Janczak-Rusch, J., Pillonid, M., Ennasd, G. (2015). Synthesis and thermodynamics of Ag-Cu nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17, 28387–28393. <https://doi.org/10.1039/C5CP02058A>
272. Wu, M.L., Chen, D.H., Huang, T.C. (2001). Synthesis of Au/Pd bimetallic nanoparticles in reverse micelles. *Langmuir*, 17(13), 3877–3883. <https://doi.org/10.1021/la010060y>
273. Gao, J., Ren, X., Chen, D., Tang, F., Ren, J. (2007). Bimetallic Ag–Pt hollow nanoparticles: Synthesis and tunable surface plasmon resonance. *Scripta materialia*, 57(8), 687–690. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.06.049>
274. Wilson, O.M., Scott, R.W., Garcia-Martinez, J.C., Crooks, R.M. (2005). Synthesis, characterization, and structure-selective extraction of 1–3-nm diameter AuAg dendrimer-encapsulated bimetallic nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(3), 1015–1024. <https://doi.org/10.1021/ja045224m>
275. Ismail, M., Khan, M.I., Khan, S.B., Khan, M.A., Akhtar, K., Asiri, A.M. (2018). Green synthesis of plant supported CuAg and CuNi bimetallic nanoparticles in the reduction of nitrophenols and organic dyes for water treatment. *J. Mol. Liq.*, 260, 78–91. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.03.058>
276. Sridharan, K., Endo, T., Cho, S.G., Kim, J., Park, T.J., Philip, R. (2013). Single step synthesis and optical limiting properties of Ni–Ag and Fe–Ag bimetallic nanoparticles. *Opt. Mater.*, 35, 860–867. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.10.053>
277. Zhang, J., Yan, N. (2016). NiAg Catalysts for selective hydrogenolysis of the lignin C–O bond. *Part. Part. Syst. Char.*, 33:610–619. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201600005>
278. Zeng, J., et al (2012). Controlling the nucleation and growth of silver on palladium nanocubes by manipulating the reaction kinetics. *Angew. Chem.*, 51(10), 2354–2358. <https://doi.org/10.1002/anie.201107061>
279. Portales, H., Saviot, L., Duval, E., Gaudry, M., Cottancin, E., Pellarin, M., Broyer, M. (2002). Resonant Raman scattering by quadrupolar vibrations of Ni-Ag core-shell nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 65(1), 165422.

<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.165422>

280. Choi, E., Lee, S., Piao, Y. (2015). A solventless mix-bake-wash approach to the facile controlled synthesis of core-shell and alloy Ag-Cu bimetallic nanoparticles. *CrystEngComm*, 17(31), 5940–5946. <https://doi.org/10.1039/C5CE00670H>
281. Tsuji, M., Matsunaga, M., Ishizaki, T., Nonaka, T. (2012). Syntheses of Au-Cu-rich AuAg (AgCl) Cu alloy and Ag-Cu-rich AuAgCu@Cu core-shell and AuAgCu alloy nanoparticles using a polyol method. *CrystEngComm*, 14, 3623–3632. <https://doi.org/10.1039/C2CE06119H>
282. Lee, C.C., Chen, D.H. (2006). Large-scale synthesis of Ni–Ag core-shell nanoparticles with magnetic, optical and anti-oxidation properties. *Nanotechnology*, 17, 3094. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/13/002>
283. Maras, E., Berthier, F., Legrand, B. (2016). Stability diagram of janus and core-shell configurations in bimetallic nanowires. *J. Phys. Chem. C*, 120, 22670–22680. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06707>
284. Nguyen N.A.T., Park J.G., Kim S.H. (2013). Synthesis of Ni-Ag core-shell nanoparticles by polyol process and microemulsion process. *Bull. Korean. Chem. Soc.*, 34(10), 2865–2870. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2013.34.10.2865>
285. Перекупко, Т.В., Кунтий, О.І., Масик, О.Б. (2004). Дослідження впливу температури на кінетику контактного осадження нікелю магнієм. *Вісн. НУ «Львівська політехніка»*, 497, 10–13.
286. Birloaga, I., Veglio, F. (2016). Study of multi-step hydrometallurgical methods to extract the valuable content of gold, silver and copper from waste printed circuit boards. *J. Environ. Chem. Eng.*, 4, 20–29. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.021>
287. Martinez, G.V.F., Torres, J.R.P., García, J.L.V., Munive, G.C.T., Zamarripa, G.G. (2012). Kinetic aspects of gold and silver recovery in cementation with zinc power and electrocoagulation iron process. *Adv. Chem. Eng. Sci.*, 2, 342–349. <https://doi.org/10.4236/aces.2012.23040>

288. Петрова, Т.П. (2000). Химические покрытия. *Соросовский образовательный журнал*, 6(11), 57–62.
289. Farahmand, F., Moradkhani, D., Safarzadeh, M.S., Rashchi, F. (2009). Optimization and kinetics of the cementation of lead with aluminum powder. *Hydrometallurgy*, 98, 81–85. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.04.001>
290. Стендер, В.В., Ксенжек, О.С., Разина, Н.Ф., Сагоян, Л.Н., Слущкий, И.З. (1961). Прикладная электрохимия. Изд-во ХГУ, Харьков.
291. Буровой И.А. (1969). Автоматическое управление процессами в кипящем слое. Металлургия, Москва.
292. Sedzimir, J.A. (2002). Precipitation of metals by metals (cementation)-kinetics, equilibria. *Hydrometallurgy*, 64, 161–167. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00033-6](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00033-6)
293. Sulka, G.D., Jaskula, M. (2002). Study of the kinetics of the cementation of silver ions onto copper in a rotating cylinder system from acidic sulphate solutions. *Hydrometallurgy*, 64, 13–33. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00002-6](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00002-6)
294. Larosa, C., Salerno, M., Nanni, P., Reverberi, A.P. (2012). Cobalt cementation in an ethanol-water system: kinetics and morphology of metal aggregates. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51, 16564–16572. <https://doi.org/10.1021/ie300918y>
295. Reverberi, A.P., Kuznetsov, N.T., Meshalkin, V.P., Salerno, M., Fabiano, B. (2016). Systematical analysis of chemical methods in metal nanoparticles synthesis. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 50, 59–66. <https://doi.org/10.1134/S0040579516010127>
296. Inguanta, R., Piazza, S., Sunseri, C. (2008). Novel procedure for the template synthesis of metal nanostructures. *Electrochem. Commun.*, 10, 506–509. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.01.019>
297. Senapati, S., Srivastava, S.K., Singh, S.B., Mishra, H.N. (2012). Magnetic Ni/Ag core-shell nanostructure from prickly Ni nanowire precursor and its catalytic and antibacterial activity. *J. Mater. Chem.*, 22, 6899–6906. <https://doi.org/10.1039/C2JM00143H>
298. Климов, В.В. (2009). Наноплазмоника. Физматлит, Москва.

299. Mie, G. (1908). Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Ann. Phys.*, 330(3), 377–445. <https://doi.org/10.1002/andp.19083300302>
300. Ershov, B.G., Sukhov, N.L., Janata, E. (2000). Formation, absorption spectrum, and chemical reactions of nanosized colloidal cobalt in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B*, 104(26), 6138–6142. <https://doi.org/10.1021/jp000608u>
301. Ершов, Б.Г. (200). Водные растворы коллоидного никеля: радиационно-химическое получение, спектры поглощения и свойства. *Изв АН Сер 2, Химия*, 10, 1733–1739.
302. Henglein, A., Gutierrez, M., Janata, E., Ershov, B.G. (1992). Absorption spectrum and chemical reactions of colloidal cadmium in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, 96(11), 4598–4602. <https://doi.org/10.1021/j100190a084>
303. Henglein, A., Giersig, M. (1994). Radiolytic formation of colloidal tin and tin-gold particles in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, 98(28), 6931–6935. <https://doi.org/10.1021/j100079a008>
304. Henglein, A., Giersig, M. (2000). Optical and chemical observations on gold–mercury nanoparticles in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B*, 104(21), 5056–5060. <https://doi.org/10.1021/jp993682p>
305. Ershov, B.G., Henglein, A. (1993). Optical spectrum and some chemical properties of colloidal thallium in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, 97(13), 3434–3436. <https://doi.org/10.1021/j100115a056>
306. Henglein, F., Henglein, A., Mulvaney, P. (1994). Surface chemistry of colloidal gold: deposition and reoxidation of Pb, Cd, and Tl. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 98(2), 180–189. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19940980208>
307. Gutiérrez, M., Henglein, A. (1996). Nanometer-sized Bi particles in aqueous solution: absorption spectrum and some chemical properties. *J. Phys. Chem.*, 100(18), 7656–7661. <https://doi.org/10.1021/jp953774o>
308. Wei, C., Liu, Q. (2017). Shape-, size-, and density-tunable synthesis and optical properties of copper nanoparticles. *CrystEngComm.*, 19(24), 3254–3262. <https://doi.org/10.1039/C7CE00750G>

309. Piella, J., Bastús, N.G., Puentes, V. (2016). Size-controlled synthesis of sub-10-nanometer citrate-stabilized gold nanoparticles and related optical properties. *Chem. Mater.*, 28(4), 1066–1075. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04406>
310. Evanoff Jr, D.D., Chumanov, G. (2005). Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays. *ChemPhysChem.*, 6(7), 1221–1231. <https://doi.org/10.1002/cphc.200500113>
311. Slistan-Grijalva, A., Herrera-Urbina, R., Rivas-Silva, J.F., Ávalos-Borja, M., Castellón-Barraza, F.F., Posada-Amarillas, A. (2005). Classical theoretical characterization of the surface plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles suspended in water and ethylene glycol. *Physica E*, 27(1-2), 104–112. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2004.10.014>
312. Malynych, S.Z. (2010). Estimation of size and concentration of silver nanoparticles in aqueous suspensions from extinction spectra. *J. Nano Electron. Phys.*, 2(4), 1–5.
313. Kytsya, A.R., Reshetnyak, O.V., Bazylyak, L.I., Hrynda, Yu.M. (2014). UV/VIS-spectra of silver nanoparticles as characteristics of their sizes and sizes distribution. In: G.E. Zaikov, L.I. Bazylyak, A.K. Haghi (Eds.) *Functional polymer blends and nanocomposites: A practical engineering approach* (pp. 232–241). CRC Press, Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/b16895>
314. Киця, А.Р., Решетняк, О.В., Базиляк, Л.І., Гринда, Ю.М. (2013). Спектри екстинкції водних золів наночастинок срібла як характеристика їх розміру та полідисперсності. *Ж. Нано. Електрон. Фіз.*, 5(2), 04064-4.
315. Киця, А.Р., Решетняк, О.В., Базиляк, Л.І., Гринда, Ю.М. (2013) Визначення розміру наночастинок срібла за спектрами поверхневого плазмонного резонансу їх водних золів. In: *Зб. тез доповідей VI Міжнародної наукової конференції «Сучасні проблеми фізичної хімії»*, Донецьк, 09–12 вересня, 2013.
316. Киця, А.Р., Базиляк, Л.І., Решетняк, О.В., Гринда, Ю.М., Чайківський, Т.В. (2013). Спосіб визначення розміру наночастинок срібла. *Патент України на корисну модель № 85539*, 25.11.2013.

317. Киця, А.Р. та ін (2014). Синтез наночастинок срібла та визначення їхнього розміру і полідисперсності за спектрами поверхневого плазмонного резонансу : навчально-методичний посібник з дисципліни вільного вибору «Наноструктури». Видав. центр ЛНУ ім. І. Франка, Львів.
318. Lopatina, L.I., Sergeyev, V.G. (2010). The effects of the molecular weight and structure of poly (acrylic acid) on the formation of “blue silver”. *Moscow Univ. Chem. Bull.*, 65(5), 331–334. <https://doi.org/10.3103/S002713141005010X>
319. Mock, J.J., Barbic, M., Smith, D.R., Schultz, D.A., Schultz, S. (2002) Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *J. Chem. Phys.*, 116(15), 6755–6759. <https://doi.org/10.1063/1.1462610>
320. Tang, J., Chen, W., Ju, H. (2019). Sensitive surface-enhanced Raman scattering detection of atrazine based on aggregation of silver nanoparticles modified carbon dots. *Talanta*, 201, 46–51. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.03.108>
321. Chen, L., Fu, X., Lu, W., Chen, L. (2013). Highly sensitive and selective colorimetric sensing of  $\text{Hg}^{2+}$  based on the morphology transition of silver nanoprisms. *ACS Appl Mater Interfaces*, 5(2), 284–290. <https://doi.org/10.1021/am3020857>
322. Alam, M.N., Chatterjee, A., Das, S., Batuta, S., Mandal, D., Begum, N.A. (2015). Burmese grape fruit juice can trigger the “logic gate”-like colorimetric sensing behavior of Ag nanoparticles towards toxic metal ions. *RSC Advances*, 5(30), 23419-23430. <https://doi.org/10.1039/C4RA16984K>
323. Ravi, S.S., Christena, L.R., SaiSubramanian, N., Anthony, S.P. (2013). Green synthesized silver nanoparticles for selective colorimetric sensing of  $\text{Hg}^{2+}$  in aqueous solution at wide pH range. *Analyst*, 138(15), 4370–4377. <https://doi.org/10.1039/C3AN00320E>
324. Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H., Yamada, N. (1987). Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below  $^{\circ}\text{C}$ . *Chem. Lett.*, 16(2):405–408. <https://doi.org/10.1246/cl.1987.405>
325. Lopez, N., Janssens, T.V.W., Clausen, B.S., Xu, Y., Mavrikakis, M., Bligaard, T., Norskov, J.K. (2004). On the origin of the catalytic activity of



- gold nanoparticles for low-temperature CO oxidation. *J. Catal.*, 223(1), 232–235. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.01.001>
326. Dong, F., Guo, Y., Zhang, D., Zhu, B., Huang, W., Zhang, S. (2020). Gold nanoparticles supported on urchin-like CuO: synthesis, characterization, and their catalytic performance for CO oxidation. *Nanomaterials*, 10(1), 67. <https://doi.org/10.3390/nano10010067>
327. Wang, W., et al. (2019). Highly efficient base-free aerobic oxidation of alcohols over gold nanoparticles supported on ZnO-CuO mixed oxides. *Chinese J. Catal.*, 40(12), 1924–1933. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63429-7](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63429-7)
328. Luza, L., Gual, A., Fernandes, J.A., Eberhardt, D., Dupont, J. (2019). Tunneling effects in confined gold nanoparticle hydrogenation catalysts. *PhysChemChemPhys*, 21(30), 16615–16622. <https://doi.org/10.1039/C9CP03012C>
329. Chevy, M., Menuel, S., Leger, B., Noel, S., Monflier, E., Hapiot, F. (2019). Hydrogenation of hydrophobic substrates catalyzed by gold nanoparticles embedded in Tetronic/cyclodextrin-based hydrogels. *New J. Chem.*, 43(25), 9865–9872. <https://doi.org/10.1039/C9NR03182K>
330. Brégeault, J.M. (2003). Transition-metal complexes for liquid-phase catalytic oxidation: some aspects of industrial reactions and of emerging technologies. *Dalton Trans.*, 17, 3289–3302. <https://doi.org/10.1039/B303073N>
331. Shi, Z., Zhang, C., Tang, C., Jiao N. (2012). Recent advances in transition-metal catalyzed reactions using molecular oxygen as the oxidant. *Chem. Soc. Rev.*, 41(8), 3381–3430. <https://doi.org/10.1039/C2CS15224J>
332. Barton, D.H.R., Martell, A.E., Sawyer, D.T. (Eds.) (1993). The activation of dioxygen and homogeneous catalytic oxidation. Plenum Press, New York.
333. Sheldon, R.A., Dakka, J. (1994). Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals. *Catal. Today*, 19(2), 215–245. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(94\)80186-X](https://doi.org/10.1016/0920-5861(94)80186-X)
334. Гороховатский, Я.Б. (1975). Ингибирующее действие воды при жидкофазном окислении алкилароматических углеводородов на кобальтбромидном катализаторе. *Нефтехимия*, 15(5), 738.

335. Zhenyan, P., et al. (2011). Nanostructured maghemite-supported silver catalysts for styrene epoxidation. *Chinese J. Catal.*, 32(3-4), 428–435. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(10\)60183-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(10)60183-0)
336. Liu, P., Degirmenci, V., Hensen, E.J. (2014). Unraveling the synergy between gold nanoparticles and chromium-hydrotalcites in aerobic oxidation of alcohols. *J. Catal.*, 313, 80–91. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.03.001>
337. Costa, V.V., et al. (2012). Gold nanoparticles supported on magnesium oxide as catalysts for the aerobic oxidation of alcohols under alkali-free conditions. *J. Catal.*, 292, 148–156. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.05.009>
338. Dhakshinamoorthy, A., Navalon, S., Sempere, D., Alvaro, M., Garcia, H. (2013). Aerobic oxidation of thiols catalyzed by copper nanoparticles supported on diamond nanoparticles. *ChemCatChem*, 5(1), 241–246. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200569>
339. Han, C., Yu, M., Sun, W., Yao, X. (2011). Ligand-promoted, copper nanoparticles catalyzed oxidation of propargylic alcohols with TBHP or air as oxidant. *Synlett.*, 2011(16), 2363–2368. <https://doi.org/10.1055/s-0030-1261227>
340. Crites, C.O.L., Hallett-Tapley, G.L., Frenette, M., González-Béjar, M., Netto-Ferreira, J.C., Scaiano, J.C. (2013). Insights into the mechanism of cumene peroxidation using supported gold and silver nanoparticles. *ACS Catal.*, 3(9), 2062–2071. <https://doi.org/10.1021/cs400337w>
341. Raney, M. (1927). Method of producing finely-divided nickel. US Patent 1,628,190, 10 May 1927.
342. Lu, S., Wu, J., Peng, H., Chen, Y. (2020). Carbon-supported Raney nickel catalyst for acetone hydrogenation with high selectivity. *Molecules*, 25(4), 803. <https://doi.org/10.3390/molecules25040803>
343. García, B., Moreno, J., Iglesias, J., Melero, J.A., Morales G. (2019). Transformation of glucose into sorbitol on Raney nickel catalysts in the absence of molecular hydrogen: Sugar disproportionation vs catalytic hydrogen transfer. *Top. Catal.*, 62(5-6), 570–578. <https://doi.org/10.1007/s11244-019-01156-3>



344. Horiuti, I., Polanyi, M. (1934). Exchange reactions of hydrogen on metallic catalysts. *Trans. Faraday Soc.*, 30, 1164–1172. <https://doi.org/10.1039/TF9343001164>
345. Yang, B., Gong, X.Q., Wang, H.F., Cao, X.M., Rooney, J.J., Hu, P. (2013). Evidence to challenge the universality of the Horiuti–Polanyi mechanism for hydrogenation in heterogeneous catalysis: origin and trend of the preference of a non-Horiuti–Polanyi mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 135(40), 15244–15250. <https://doi.org/10.1021/ja408314k>
346. Zhang, K., Suh, J.M., Choi, J.W., Jang, H.W., Shokouhimehr, M., Varma, R.S. (2019). Recent advances in the nanocatalyst-assisted NaBH<sub>4</sub> reduction of nitroaromatics in water. *ACS Omega*, 4(1), 483–495. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03051>
347. Gai, C., Zhu, N., Hoekman, S.K., Liu, Z., Jiao, W., Peng, N. (2019). Highly dispersed nickel nanoparticles supported on hydrochar for hydrogen-rich syngas production from catalytic reforming of biomass. *Energ. Convers. Manag.*, 183, 474–484. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.12.121>
348. Huang, J., Zhu, C., Lian, X., Feng, H., Sun, J., Wang, L., Jin, H. (2019). Catalytic supercritical water gasification of glucose with in-situ generated nickel nanoparticles for hydrogen production. *Int. J. Hydrogen. Energ.*, 44(38), 21020–21029. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.184>
349. Lee, J., Shin, H., Choi, K.S., Lee, J., Choi, J.Y., Yu, H.K. (2019). Carbon layer supported nickel catalyst for sodium borohydride (NaBH<sub>4</sub>) dehydrogenation. *Int. J. Hydrogen. Energ.*, 44(5), 2943–2950. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.11.218>
350. Carroll, D.F., Mcgrath, K., Kepler, K. (2009). Composition of and method of using nanoscale materials in hydrogen storage applications. US Patent, 20090261305, 22 Oct 2009.
351. Young, K., Reichman, B., Fetcenko, M.A. (2014). Metal hydride alloy with catalyst particles and channels. US Patent 8,877,378, 10 Jul 2014.
352. Scher, H., Zallen, R. (1970). Critical density in percolation processes. *J. Chem. Phys.*, 53(9), 3759–3761. <https://doi.org/10.1063/1.1674565>

353. Kim, Y., et al. (2013). Stretchable nanoparticle conductors with self-organized conductive pathways. *Nature*, 500(7460), 59-63.  
<https://doi.org/10.1038/nature12401>
354. Гуль, В.Е., Шенфиль, Л.З. (1984). Электропроводящие полимерные композиции. Москва, Химия.
355. Mamunya, Y.P., Davydenko, V.V., Pissis, P., Lebedev, E.V. (2002). Electrical and thermal conductivity of polymers filled with metal powders. *Eur. Polym. J.*, 38(9), 1887–1897. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00064-2](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00064-2)
356. Sancaktar, E., Dilsiz, N. (1997). Anisotropic alignment of nickel particles in a magnetic field for electronically conductive adhesives applications. *J. Adhes. Sci. Technol.*, 11(2), 155–166. <https://doi.org/10.1163/156856197X00273>
357. Leng, J.S., Huang, W.M., Lan, X., Liu, Y.J., Du, S.Y. (2008). Significantly reducing electrical resistivity by forming conductive Ni chains in a polyurethane shape-memory polymer/carbon-black composite. *Appl. Phys. Lett.*, 92(20), 204101. <https://doi.org/10.1063/1.2931049>
358. Ma, C., Liu, H.Y., Du, X., Mach, L., Xu, F., Mai, Y.W. (2015). Fracture resistance, thermal and electrical properties of epoxy composites containing aligned carbon nanotubes by low magnetic field. *Compos. Sci. Technol.*, 114, 126–135. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.04.007>
359. Wegner, S., et al. (2017). Soft, wet-chemical synthesis of metastable superparamagnetic hexagonal close-packed nickel nanoparticles in different ionic liquids. *Chem. Eur. J.*, 23(26), 6330–6340. <https://doi.org/10.1002/chem.201605251>
360. Liu, D., Ren, S., Wu, H., Zhang, Q., Wen, L. (2008). Morphology control in synthesis of nickel nanoparticles in the presence of polyvinylpyrrolidone (PVPK30). *J. Mater. Sci.*, 43(6), 1974–1978. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2459-7>
361. Schrittwieser, S., Reichinger, D., Schotter, J. (2018). Applications, surface modification and functionalization of nickel nanorods. *Materials*, 11(1), 45. <https://doi.org/10.3390/ma11010045>

362. Berger, T.J., Spadaro, J.A., Chapin, S.E., Becker, R.O. (1976). Electrically generated silver ions: quantitative effects on bacterial and mammalian cells. *Antimicrob. Agents Chemother.*, 9(2), 357–358. <https://dx.doi.org/10.1128%2Faac.9.2.357>
363. Державні санітарні норми та правила. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною: ДСанПіН 2.2.4-171-10 (2019). [Чинний від 28-12-2019]. – ДСЕС України.
364. Петрицкая, Е.Н., Абаева, Л.Ф., Рогаткин, Д.А., Литвинова, К.С., Бобров, М.А. (2011). К вопросу о токсичности наночастиц серебра при пероральном введении коллоидного раствора. *Альманах клинической медицины*, 25, 9–12.
365. Nakkala, J.R., Mata, R., Raja, K., Chandra, V.K., Sadras, S.R. (2018). Green synthesized silver nanoparticles: Catalytic dye degradation, in vitro anticancer activity and in vivo toxicity in rats. *Mater. Sci. Eng. C*, 91, 372–381. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.05.048>
366. Прискока, А.О. (2014). Дослідження гострої токсичності наночастинок срібла за внутрішньоочеревинного введення. *Фармакологія та лікарська токсикологія*, (1), 85–90.
367. Романько, М.Є. (2010). Ефекти мікробіцидної дії срібла. *Науковий вісник ветеринарної медицини*, 6(79), 18–23.
368. Park, E.J., Yi, J., Kim, Y., Choi, K., Park, K. (2010). Silver nanoparticles induce cytotoxicity by a Trojan-horse type mechanism. *Toxicol. In Vitro*, 24(3), 872–878. <https://doi.org/10.1016/j.tiv.2009.12.001>
369. Yu, S.J., Lai, Y.J., Dong, L.J., Liu, J.F. (2019). Intracellular dissolution of silver nanoparticles: Evidence from double stable isotope tracing. *Environ. Sci. Technol.*, 53(17), 10218–10226. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b03251>
370. Hsiao, I.L., Hsieh, Y.K., Wang, C.F., Chen, I.C., Huang, Y.J. (2015). Trojan-horse mechanism in the cellular uptake of silver nanoparticles verified by direct intra-and extracellular silver speciation analysis. *Environ. Sci. Technol.*, 49(6), 3813–3821. <https://doi.org/10.1021/es504705p>

371. Маланчук, В.О., Ульберг, З.Р., Рибачук, А.В., Резніченко, Л.С., Грузіна, Т.Г., Долінська, Н.О. (2012). Антимікробна активність наночастинок срібла. *Журнал НАМН України*, 18(3), 384–388.
372. Cheon, J.Y., Kim, S.J., Rhee, Y.H., Kwon, O.H., Park, W.H. (2019). Shape-dependent antimicrobial activities of silver nanoparticles. *Int. J. Nanomedicine*, 14, 2773. <https://dx.doi.org/10.2147%2FIJN.S196472>
373. Sánchez-López, J.C., Abad, M.D., Kolodziejczyk, L., Guerrero, E., Fernández, A. (2011). Surface-modified Pd and Au nanoparticles for anti-wear applications. *Tribol. Int.*, 44(6), 720–726. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2009.12.013>
374. Zhang, S., Hu, L., Feng, D., Wang, H. (2013). Anti-wear and friction-reduction mechanism of Sn and Fe nanoparticles as additives of multialkylated cyclopentanes under vacuum condition. *Vacuum*, 87, 75–80. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.07.009>
375. Kytsya, A., Vynar, V., Vasylyv, C., Bazylyak, L., Gushchak, R. (2017). Tribocorrosion of steel–steel couples in the presence of silver nanoparticles. *MOTROL*, 19(2), 15–19.
376. Soltanahmadi, S., Morina, A., van Eijk, M.C., Nedelcu, I., Neville, A. (2017). Tribochemical study of micropitting in tribocorrosive lubricated contacts: The influence of water and relative humidity. *Tribol. Int.*, 107, 184–198. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.11.031>
377. Zavieh, A.H., Espallargas, N. (2017). The effect of friction modifiers on tribocorrosion and tribocorrosion-fatigue of austenitic stainless steel. *Tribol. Int.*, 111, 138–147. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.03.008>
378. Tomala, A., Karpinska, A., Werner, W.S.M., Olver, A., Störi, H. (2010). Tribological properties of additives for water-based lubricants. *Wear*, 269(11-12):804–810. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.08.008>
379. Student, M.M., Dovhnyk, V.M., Klapkiv, M.D., Posuvailo, V.M., Shmyrko, V.V, Kytsya, A.R. (2012). Tribological properties of combined metal-oxide–ceramic layers on light alloys. *Mater. Sci.*, 48(2), 180–190. <https://doi.org/10.1007/s11003-012-9489-7>

380. Ali, M.K.A., Hou, X., Abdelkareem, M.A. (2019). Anti-wear properties evaluation of frictional sliding interfaces in automobile engines lubricated by copper/ graphene nanolubricants. *Friction*, 2019, 1–12.  
<https://doi.org/10.1007/s40544-019-0308-0>
381. Ghaednia, H., Hossain, M.S., Jackson, R.L. (2016). Tribological performance of silver nanoparticle-enhanced polyethylene glycol lubricants. *Tribol. Trans.*, 59(4), 585–592. <https://doi.org/10.1080/10402004.2015.1092623>
382. Yerokhin, V., Pokynbroda, T., Karpenko, O., Novikov, V. (2006). Study of the growth and synthesis of the target product by the strain *Pseudomonas* species PS-17 – producent of extracellular biosurfactants. *Visn Natsion Univers "Lvivska politehnika"*, 553, 124–127.
383. Pokynbroda. T.Y., Karpenko. I.V., Midyana. H.H., Karpenko. O.Y. (2019). Isolation of surfactants synthesized by the pseudomonas bacteria and study of their properties. *Innov. Biosyst. Bioeng.*, 3(2), 70-76.  
<https://doi.org/10.20535/ibb.2019.3.2.165838>
384. Липатов, Ю.С., Нестеров, А.Е., Гриценко, Т.М., Веселовский, Р.А. (1971). Справочник по химии полимеров. Наукова думка, Киев.
385. Kasperczyk, K., Orlińska, B., Zawadiak, J. (2014). Aerobic oxidation of cumene catalysed by 4-alkyloxycarbonyl-N-hydroxyphthalimide. *Cent. Eur. J. Chem.*, 12(11), 1176-1182. <https://doi.org/10.2478/s11532-014-0565-8>
386. Zhang J.S., Delgass W.N., Fisher T.S., Gore J.P. (2007). Kinetics of Ru-catalyzed sodium borohydride hydrolysis. *J. Power Sources*, 164(2), 772–781. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.11.002>
387. Ouyang, L., Ma, M., Huang, M., Duan, R., Wang, H., Sun, L., Zhu, M. (2015). Enhanced hydrogen generation properties of MgH<sub>2</sub>-based hydrides by breaking the magnesium hydroxide passivation layer. *Energies*, 8(5), 4237–4252. <https://doi.org/10.3390/en8054237>
388. AxioVision (Carl Zeiss Microscopy) <https://www.micro-shop.zeiss.com>

389. Akselrud, L., Grin, Y. (2014). WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4). *J. Appl. Cryst.*, 47(2), 803–805. <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
390. Rodriguez-Carvajal, J. (1993). Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B: Condens.*, 192, 55–69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
391. Coelho, A.A. (2018). TOPAS and TOPAS-Academic: an optimization program integrating computer algebra and crystallographic objects written in C++. *J. Appl. Cryst.*, 51, 210-218. <https://doi.org/10.1107/S1600576718000183>
392. Monshi, A., Foroughi, M.R., Monshi, M.R. (2012). Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD. *World J. Nanosci. Eng.*, 2, 154–160. <http://dx.doi.org/10.4236/wjnse.2012.23020>
393. Guiner, A., Fournet, G., Walker, C. (1955). Small angle scattering of X-rays.: John Wiley – sons, inc., New York.
394. Becke, A.D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38(6), 3098–3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>
395. Lee, C., Yang, W., Parr, R.G. (1988). Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37(2), 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>
396. Godbout, N., Salahub, D.R., Andzelm, J., Wimmer, E. (1992). Optimization of Gaussian-type basis sets for local spin density functional calculations. Part I. Boron through neon, optimization technique and validation. *Can. J. Chem.*, 70(2), 560–571. <https://doi.org/10.1139/v92-079>
397. Gaussian 09, Revision A.02. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro,



- M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J.M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009. <https://gaussian.com>
398. Jackschath, C., Rabin, I., Schulze, W. (1992). Electron impact ionization of silver clusters  $Ag_n$ ,  $n < 36$ . *Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters*, 22(2), 517-520. <https://doi.org/10.1007/BF01426093>
399. van der Tol, J. et al. (2017). Structural assignment of small cationic silver clusters by far-infrared spectroscopy and DFT calculations. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(29), 19360–19368. <https://doi.org/10.1039/C7CP03335D>
400. MOPAC2016, Stewart J.J.P, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, [HTTP://OpenMOPAC.net](http://OpenMOPAC.net) (2016).
401. Klamt, A., Schüürmann, G.J.G.J. (1993). COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2(5), 799–805. <https://doi.org/10.1039/P29930000799>
402. Hanwell, M.D., Curtis, D.E., Lonie, D.C., Vandermeersch, T., Zurek, E., Hutchison, G.R. (2012). Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. *J. Cheminform.*, 4(1), 1–17. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-4-17>
403. Jmol: An open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>
404. Молочников, Л.С. (2013). Спектрофотометрические исследования комплексообразующих свойств реагентов. Методические указания к проведению лабораторных работ магистрантов направления 18.04.01 (240100.68), Екатеринбург.

405. Verbovytsky, Y.V., Shtender, V.V., Lyutyi, P.Y., Zavaliy, I.Y. (2017). Electrode materials based on  $\text{LaMgNi}_{4-x}\text{Co}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) alloys. *Powder Metall. Met. Ceram.*, 55(9), 559-566. <https://doi.org/10.1007/s11106-017-9839-y>
406. Van der Pauw, L.J. (1958). A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shapes. *Philips Res. Repts.*, 13, 1–9.
407. Sotirova, A., Avramova, T., Stoitsova, S., Lazarkevich, I., Lubenets, V., Karpenko, E., Galabova, D. (2012). The importance of rhamnolipid-bio-surfactant induced changes in bacterial membrane lipids of *Bacillus subtilis* for the antimicrobial activity of thiosulfonates. *Curr. Microbiol.*, 65, 534–541. <https://doi.org/10.1007/s00284-012-0191-7>
408. Vynar, V.A., Dovhnyk, V.M., Student, M.M. (2011). Methodical specific features of tribocorrosion investigations. *Mater. Sci.*, 46(5), 633-639. <https://doi.org/10.1007/s11003-011-9334-4>
409. Martin, J.D. (2020). Particle Size Is a Primary Determinant for Sigmoidal Kinetics of Nanoparticle Formation: A “Disproof” of the Finke–Watzky (FW) Nanoparticle Nucleation and Growth Mechanism. *Chem. Mater.*, 32(8), 3651–3656. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02839>
410. Finke, R.G., Watzky, M.A., Whitehead, C.B. (2020). Response to “Particle Size Is a Primary Determinant for Sigmoidal Kinetics of Nanoparticle Formation: A “Disproof” of the Finke–Watzky (FW) Nanoparticle Nucleation and Growth Mechanism”. *Chem. Mater.*, 32(8), 3657–3672. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c00780>
411. Sandoe, H.E., Watzky, M.A., Diaz, S.A. (2019). Experimental probes of silver metal nanoparticle formation kinetics: Comparing indirect versus more direct methods. *Int. J. Chem. Kinet.*, 51(11), 861–871. <https://doi.org/10.1002/kin.21315>
412. Hoops, S. et al. (2006). COPASI – A complex pathway simulator. *Bioinformatics*, 22(24), 3067–3074. <https://doi.org/10.1093/bioinformatics/btl485>
413. Kytsya, A., Bazylyak, L., Simon, P., Zelenina, I., Antonyshyn, I. (2019). Kinetics of  $\text{Ag}_{300}$  nanoclusters formation: The catalytically effective nucleus via a steady-state approach. *Int. J. Chem. Kinet.*, 51(4), 266–273.



<https://doi.org/10.1002/kin.21249>

414. Киця, А., Гринда, Ю., Базиляк, Л., Медведевських, Ю. (2013). Кінетика зародження нової фази в реакції відновлення іонів срібла гідразинном. *Вісн. Львів у-ту Сер. хім.*, 54, 372–376.
415. Киця, А.Р., Гринда, Ю.М., Медведевських, Ю.Г. (2013). Кінетичні особливості синтезу наночастинок срібла у водному середовищі. *Праці НТШ. Хімія і біохімія*, XXXIII, 60–66.
416. Kytsya, A.R., Bazylyak, L.I., Hrynda Yu.M., Medvedevskikh, Yu.G. (2014). An influence of kinetic parameters of reaction on the size of obtained nanoparticles under reduction of silver ions by hydrazine. In: G.E., Zaikov, L.I., Bazylyak, A.K., Naghi (Eds.) *Functional polymer blends and nanocomposites: A practical engineering approach* (pp. 255–262). CRC Press, Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/b16895>
417. Kytsya A, Bazylyak L, Hrynda Y, Horechyy A, Medvedevskikh Y. (2015) The kinetic rate law for the autocatalytic growth of citrate-stabilized silver nanoparticles. *Int J Chem Kinet* 47(6): 351–360. <https://doi.org/10.1002/kin.20913>
418. Базиляк Л., Киця А., Кунтий О., Корецька Н., Покиньюброда Т., Прокопало А., Карпенко О. (2022). *Вісн. Львів. у-ту. Сер. хім.*, 63. – с. с. 363–372. <https://doi.org/10.30970/vch.6301.363>
419. Киця, А.Р., Базиляк, Л.І., Гринда, Ю.М., Медведевських Ю.Г. (2014). Кінетика дифузійно-контрольованої нуклеації ультрадисперсних частинок міді у водному середовищі. *Праці НТШ. Хімія і біохімія*, XL, 44–50.
420. Vaseem, M., Lee, K.M., Kim, D.Y., Hahn, Y.B. (2011). Parametric study of cost-effective synthesis of crystalline copper nanoparticles and their crystallographic characterization. *Mater. Chem. Phys.*, 125(3), 334–341. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.11.007>

421. Chou, K.S., Lu, Y.C., Lee, H.H. (2005). Effect of alkaline ion on the mechanism and kinetics of chemical reduction of silver. *Mater. Chem. Phys.*, 94(2-3), 429–433. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.05.029>
422. Лурье, Ю.Ю. (1971). Справочник по аналитической химии. Изд. 4. Химия, Москва.
423. Лопатин, Б.А. (1975) Теоретические основы электрохимических методов анализа. Учеб. пособие для ун-тов. Высшая школа, Москва.
424. Побігун, О., Базиляк, Л., Киця, А. (2016). Кінетика формування субмікронних частинок нікелю в середовищі етиленгліколю. *Вісн. Львів. у-ту Сер. хім.*, 57(2), 527-533.
425. Ningthoujam, R.S., Gajbhiye, N.S., Sharma, S. (2009). Reduction mechanism of Ni<sup>2+</sup> into Ni nanoparticles prepared from different precursors: magnetic studies. *Pramana*, 72(3), 577-586. <https://doi.org/10.1007/s12043-009-0051-6>
426. Couto, G.G., Klein, J.J., Schreiner, W.H., Mosca, D.H., de Oliveira, A.J., Zarbin, A.J. (2007). Nickel nanoparticles obtained by a modified polyol process: synthesis, characterization, and magnetic properties. *J. Colloid Interface Sci.*, 311(2), 461-468. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2007.03.045>
427. Şişman, İ., Tütünoğlu, Ç., Aydın, A.O. (2008). Surfactant-assisted polyol preparation of nickel powders with different morphologies. *Cent. Eur. J. Chem.*, 6(2), 253-257. <https://doi.org/10.2478/s11532-008-0015-6>
428. Ni, X.M., Su, X.B., Yang, Z.P., Zheng, H.G. (2003). The preparation of nickel nanorods in water-in-oil microemulsion. *J. Cryst. Growth.*, 252(4), 612-617. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)00954-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)00954-0)
429. Wu, S.H., Chen, D.H. (2003). Synthesis and characterization of nickel nanoparticles by hydrazine reduction in ethylene glycol. *J. Colloid Interface Sci.*, 259(2), 282-286. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(02\)00135-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(02)00135-2)
430. Лурье, Ю.Ю. (1971). Справочник по аналитической химии. Химия, Москва.

431. Libor, Z., Zhang, Q. (2009). The synthesis of nickel nanoparticles with controlled morphology and SiO<sub>2</sub>/Ni core-shell structures. *Mater. Chem. Phys.*, 114(2-3), 902-907. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.10.068>
432. Гринда, Ю.М. (2015). Кінетичні і термодинамічні закономірності синтезу наночастинок срібла та міді у водних розчинах [дисертація, ЛНУ ім. І. Франка].
433. Титоров, Д.Б. (2007). Расчеты размеров структурных модельных атомов и межъядерных расстояний на примере сплавов AuAg и AuCu. *Ползун. альм.*, 1-2, 176-180.
434. Medasani, B., Park, Y.H., Vasiliev, I. (2007). Theoretical study of the surface energy, stress, and lattice contraction of silver nanoparticles. *Phys. Rev. B*, 75(23), 235436. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.235436>
435. Schmidt, A.F., Smirnov, V.V. (2005). Concept of “magic” number clusters as a new approach to the interpretation of unusual kinetics of the Heck reaction with aryl bromides. *Top. Catal.*, 32(1), 71-75. <https://doi.org/10.1007/s11244-005-9261-4>
436. Loh, N.D., et al. (2017). Multistep nucleation of nanocrystals in aqueous solution. *Nat. Chem.*, 9(1), 77-82. <https://doi.org/10.1038/nchem.2618>
437. Kytsya, A., Bazylyak, L., Pasternak, O., Turovskii, M. (2021). Molecular modeling of Ag<sub>4</sub> cluster formation. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 720(1), 17-25. <https://doi.org/10.1080/15421406.2021.1905269>
438. Henglein, A., Linnert, T., Mulvaney, P. (1990). Reduction of Ag<sup>+</sup> in Aqueous Polyanion Solution: Some Properties and Reactions of Long-Lived Oligomeric Silver Clusters and Metallic Silver Particles. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 94(12), 1449-1457. <https://doi.org/10.1002/bbpc.199000058>
439. Ershov, B.G., Henglein, A. (1998). Time-resolved investigation of early processes in the reduction of Ag<sup>+</sup> on polyacrylate in aqueous solution. *J. Phys. Chem. B*, 102(52), 10667-10671. <https://doi.org/10.1021/jp981907a>
440. Harada, M., Inada, Y., Nomura, M. (2009). In situ time-resolved XAFS analysis of silver particle formation by photoreduction in polymer solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 337(2), 427-438. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.05.035>

441. Itoh, M., Kumar, V., Adschiri, T., Kawazoe, Y. (2009). Comprehensive study of sodium, copper, and silver clusters over a wide range of sizes  $2 \leq N \leq 75$ . *J. Chem. Phys.*, 131(17), 174510. <https://doi.org/10.1063/1.3187934>
442. Baetzold, R.C. (2017). Silver–Water Clusters: A Computation of  $\text{Ag}_n(\text{H}_2\text{O})_m$  for  $n = 1-6$ ;  $m = 1-8$ . *J. Phys. Chem. C*, 121(21), 11811-11823. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01648>
443. Kytsya, A., Bazylyak, L., Kuntiyi, O. (2021). Kinetic modeling of metal nanoparticles formation in solutions: A mini review. In Z. Bartul, J. Trenor (Eds.) *Advances in nanotechnology*. Volume 25 (pp.179-204). Nova Science Publishers, Inc, New York.
444. Perala, S.R.K., Kumar, S. (2014). On the two-step mechanism for synthesis of transition-metal nanoparticles. *Langmuir*, 30(42), 12703-12711. <https://doi.org/10.1021/la503199m>
445. Chen, X., Wang, J., Pan, R., Roth, S., Förster, S. (2020). Insights into Growth Kinetics of Colloidal Gold Nanoparticles: In Situ SAXS and UV–Vis Evaluation. *J. Phys. Chem. C*, 125(1), 1087-1095. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c09680>
446. Yao, T., et al. (2010). Insights into initial kinetic nucleation of gold nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, 132(22), 7696-7701. <https://doi.org/10.1021/ja101101d>
447. Giesecking, R.L., Ratner, M.A., Schatz, G.C. (2016). Semiempirical modeling of Ag nanoclusters: New parameters for optical property studies enable determination of double excitation contributions to plasmonic excitation. *J. Phys. Chem. A*, 120(26), 4542-4549. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.6b04520>
448. Rekha, T.N., Rajkumar, B.J. (2015). Density functional theory study on silver clusters using dimers, trimers, and tetramers as building units. *Can. J. Phys.*, 93(3), 318-325. <https://doi.org/10.1139/cjp-2014-0256>
449. Buceta D., et al. (2021). A Simple Entropic-Driving Separation Procedure of Low-Size Silver Clusters, Through Interaction with DNA. *ChemistryOpen*, 10(8), 760. <https://doi.org/10.1002/open.202100028>

450. Киця, А. (2016). Гомогенна нуклеація наночастинок срібла в трактуванні концепції кінетично ефективного ядра та класичної теорії зародження нової фази. *Вісн. Львів. у-ту Сер. хім.*, 57(2), 513-519.
451. Luo, Y.R., Kerr, J.A. (2012). CRC handbook of chemistry and physics, 89 edn. CRC Press, Boca Raton.
452. Henglein, A. (1977). The reactivity of silver atoms in aqueous solutions (A  $\gamma$ -radiolysis study). *Ber. Bunsenges Physik. Chem.*, 81(6), 556-561.  
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19770810604>
453. Mostafavi, M., Marignier, J.L., Amblard, J., Belloni, J. (1989). Nucleation dynamics of silver aggregates simulation of photographic development processes. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. C Radiat. Phys. Chem.*, 34(4), 605-617. [https://doi.org/10.1016/1359-0197\(89\)90069-6](https://doi.org/10.1016/1359-0197(89)90069-6)
454. Henglein, A., Mulvaney, P., Linnert, T. (1991). Chemistry of Ag<sub>n</sub> aggregates in aqueous solution: non-metallic oligomeric clusters and metallic particles. *Faraday Discuss.*, 92, 31-44. <https://doi.org/10.1039/FD9919200031>
455. Jin, B., Wang, Y., Jin, C., De, Yoreo, J.J., Tang, R. (2021). Revealing Au<sub>13</sub> as elementary clusters during the early formation of Au nanocrystals. *J. Phys. Chem. Lett.*, 12, 5938-5943. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c01647>
456. Киця, А., Базиляк, Л., Гринда, Ю., Медведєвських, Ю. (2015). Кінетична модель росту наночастинок срібла. *Вісн. Львів. у-ту Сер. хім.*, 56(2), 319-327.
457. Medvedevskikh, Yu.G., Kytsya, A.R., Bazylyak, L.I., Turovsky, A.A., Zaikov, G.E. (2006). The method of routes and kinetic models. In: J. Summers, G. Zaikov (Eds.) Basic Researches in Polymer and Monomer Chemistry (pp.71-107). Nova Science Publisher, New York.
458. Medvedevskikh, Yu.G., Kytsya, A.R., Bazylyak, L.I., Turovsky, A.A., Zaikov, G.E. (2006). Methodological principles of chemical kinetics. In: J. Summers, G. Zaikov (Eds.) Basic Researches in Polymer and Monomer Chemistry (pp.109-133). Nova Science Publisher, New York.
459. Kuntzyi, O.I., Kytsya, A.R., Mertsalo, I.P., Mazur, A.S., Zozula, G.I., Bazylyak, L.I., Topchak, R.V. (2019). Electrochemical synthesis of silver nanoparticles by reversible current in solutions of sodium polyacrylate. *Colloid Polym. Sci.*, 297(5), 689-695. <https://doi.org/10.1007/s00396-019-04488-4>

460. Киця, А.Р., Базиляк, Л.І. (2017). Кінетичні закономірності формування наночастинок срібла в присутності центрів кристалізації. *Праці НТШ. Хімія і біохімія*, XLVIII, 56–63.
461. Vazylyak, L.I., Kytsya, A.R., Karpenko, O.V., Prokopalo, A.M., Pokynbroda, T., Mazur, A.S., Kuntiyi, O.I. (2020). Synthesis of silver nanoparticles using the rhamnolipid biocomplex of microbial origin. *Вісн. Львів. у-ту Сер. хім.*, 61(2), 404–413. <https://doi.org/10.30970/vch.6102.404>
462. Киця, А., Побігун-Галайська, О., Базиляк, Л., Березовець, В., Верболицький, Ю. (2018). Синтез нанопорошків нікелю в розчинах вода / етиленгліколь. Вплив складу розчинника на розмір частинок. *Вісн. Львів. у-ту Сер. хім.*, 59(2), 460-466. <https://doi.org/10.30970/vch.5902.460>
463. Киця, А., Побігун-Галайська, О., Базиляк, Л., Засадний, Т., Верболицький, Ю., Лютий, П. (2019). Синтез нанопорошків нікелю в розчинах вода / етиленгліколь. Вплив концентрації прекурсорів і температури на розмір частинок. *Вісн. Львів. у-ту Сер. хім.*, 60(2), 421-427. <https://doi.org/10.30970/vch.6002.421>
464. Hall, D.S., Lockwood, D.J., Bock, C., MacDougall, B.R. (2015). Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties. *Proc. R. Soc. A*, 471(2174), 20140792. <https://doi.org/10.1098/rspa.2014.0792>
465. Qiu, Y.P., Shi, Q., Zhou, L.L., Chen, M.H., Chen, C., Tang, P.P., Wang, P. (2020). NiPt nanoparticles anchored onto hierarchical nanoporous N-doped carbon as an efficient catalyst for hydrogen generation from hydrazine monohydrate. *ACS Appl. Mater. Interf.*, 12(16), 18617-18624. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c03096>
466. Yang, P., Yang, L., Gao, Q., Luo, Q., Zhao, X., Mai, X., Guo, Z. (2019). Anchoring carbon nanotubes and post-hydroxylation treatment enhanced Ni nanofiber catalysts towards efficient hydrous hydrazine decomposition for effective hydrogen generation. *Chem. Commun.*, 55(61), 9011-9014. <https://doi.org/10.1039/C9CC04559G>



467. Jeon, Y.T., Moon, J.Y., Lee, G.H., Park, J., Chang, Y. (2006). Comparison of the magnetic properties of metastable hexagonal close-packed Ni nanoparticles with those of the stable face-centered cubic Ni nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 110(3), 1187-1191. <https://doi.org/10.1021/jp054608b>
468. Phinjaroenphan, R., Boonserm, K., Rattanasuporn, S. (2020). Preparation and characterization of bimetallic Cu-Ni and/or Ni-Cu core-shell nanoparticles with high photocatalytic activity. *Naresuan University Journal: Science and Technology (NUJST)*, 29(2), 54-63. <http://www.journal.nu.ac.th/NUJST/article/view/Vol-29-No-2-2021-54-63>
469. Garfinkel, D.A., Pakeltis, G., Tang, N., Ivanov, I.N., Fowlkes, J.D., Gilbert, D.A., Rack, P.D. (2020). Optical and magnetic properties of Ag-Ni bimetallic nanoparticles assembled via pulsed laser-induced dewetting. *ACS Omega*, 5(30), 19285-19292. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c02894>
470. Merugu, R., Gothalwal, R., Deshpande, P.K., De Mandal, S., Padala, G., Chitturi, K.L. (2020). Synthesis of Ag/Cu and Cu/Zn bimetallic nanoparticles using toddy palm: Investigations of their antitumor, antioxidant and antibacterial activities. *Mater. Today: Proc.*, 44, 99-105. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.027>
471. Kytsya, A., Berezovets, V., Verbovytsky, Y., Bazylyak, L., Kordan, V., Zavaliy, I., Yartys, V. (2022). Bimetallic Ni-Co nanoparticles as an efficient catalyst of hydrogen generation via hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>. *J. Alloys Compd.*, 908, 164484. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164484>
472. Коровин, Н.В. (1980). Гидразин. Химия, Москва.
473. Schmidt, M.W., Gordon, M.S. (2013). The decomposition of hydrazine in the gas phase and over an iridium catalyst. *Z. Phys. Chem.*, 227(11), 1301-1336. <https://doi.org/10.1524/zpch.2013.0404>
474. Grinberg Dana, A., Moore, K.B., Jasper, A.W., Green Jr, W.H. (2019). Large Intermediates in Hydrazine Decomposition: A Theoretical Study of the N<sub>3</sub>H<sub>5</sub> and N<sub>4</sub>H<sub>6</sub> Potential Energy Surfaces. *J. Phys. Chem. A*, 123(22), 4679-4692. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b02217>

475. Kytsya, A.R., Bazylyak, L.I., Zavalij, I.Y., Verbovytsky, Y.V., Zavalij, P. (2022). Synthesis, structure and hydrogenation properties of Ni-Cu bimetallic nanoparticles. *Appl. Nanosci.*, 12(4), 1183-1190.  
<https://doi.org/10.1007/s13204-021-01742-6>
476. Gubicza, J., Jenei, P., Nam, K., Kádár, C., Jo, H., Choe, H. (2018). Compressive behavior of Cu-Ni alloy foams: Effects of grain size, porosity, pore directionality, and chemical composition. *Mater. Sci. Eng. A*, 725, 160-170. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.04.018>
477. Turchanin M.A., Agraval P.G., Abdulov A.R. (2007). Phase equilibria and thermodynamics of binary copper systems with 3d-metals. VI. Copper-nickel system. *Powder Metal. Metal. Ceram.*, 46(9-10), 467-477.  
<https://doi.org/10.1007/s11106-007-0073-x>
478. Kytsya, A., Bazylyak, L., Pobigun-Halaiska, O., Opeida, I., Simon, P., Zelenina, I. (2018). Synthesis and Catalytic Properties of Ni@Ag Bimetallic Nanostructures. In 2018 IEEE 8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP). IEEE.  
<https://doi.org/10.1109/NAP.2018.8915129>
479. Kuntiyi, O., Zozula, G., Kytsya, A., Bazylyak, L., Shepida, M. (2022). Modification of a Semiconductors Surface by Metal Nanostructures by Galvanic Replacement Method: A Review. In: Z. Bartul, J. Trenor (Eds.) *Advances in nanotechnology*. Volume 26 (pp.179-204). Nova Science Publishers, Inc, New York.
480. Малишев, В.В., Габ, А.І. (2020). Нанотехнологія та підготовка сучасного інженера у світлі реалізації принципів і завдань болонського процесу. In: V. Petráček (Ed.) *Modern engineering research: topical problems, challenges and modernity* (pp. 231-248). Izdevniecība "Baltija Publishing", Riga. <https://doi.org/10.30525/978-9934-588-47-1.10>
481. Zavalij, I.Y., Kytsya, A.R., Verbovytsky, Y.V., Kulyk, Y.O., Zavalij, P.Y. (2018). Synthesis and Structure of Ni-Based Nanopowders. In: 2018



IEEE 8th International Conference Nanomaterials: Application & Properties (NAP). IEEE, 1:01SPN32-1-01SPN32-4.

<https://doi.org/10.1109/NAP.2018.8914926>

482. Zavaliy, I. Yu., Kytsya, A. R., Verbovytsky, Yu. V., Zavalij, P. Yu., Kulyk, Yu. O., Berezovets, V. V., Luytyy, P. Ya. (2019). Hydrogenation properties of Ni-based nanopowders and MH-nano-Ni composite materials. Book of abstracts of the XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (XIV IMC), 22–26 September, 2019 p., Lviv, Ukraine, p. O15.
483. Verbovytsky, Yu.V., Zavaliy, I.Yu. (2016). New metal-hydride electrode materials based on  $R_{1-x}Mg_xNi_{3-4}$  alloys for chemical current sources. *Mater. Sci.*, 51, 443-456. <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9861-0>
484. Verbovytsky YuV, Zavaliy IYu (2017) New metal-hydride electrode materials based on  $R_{2-x}Mg_xNi_4$  alloys for chemical current sources. *Mater Sci* 52: 747-759. <https://doi.org/10.1007/s11003-017-0018-6>
485. Li, M.M., Yang, C.C., Wang, C.C., Wen, Z., Zhu, Y.F., Zhao, M., Li, C.J., Zheng, W.T., Lian, J.S., Jiang, Q. (2016). Design of hydrogen storage alloys/nanoporous metals hybrid electrodes for nickel-metal hydride batteries. *Sci. Rep.*, 6, 27601. <https://doi.org/10.1038/srep27601>
486. Mitov, M., Popov, A., Dragieva, I. (1999). Nanoparticles produced by borohydride reduction as precursors for metal hydride electrodes. *J. Appl. Electrochem.*, 29(1), 59-63. <https://doi.org/10.1023/A:1003439301820>
487. Liu, Y., Wang, Y., Xiao, L., Song, D., Jiao, L., Yuan, H. (2007). Structure and electrochemical hydrogen storage behaviors of alloy  $Co_2B$ . *Electrochem. Commun.*, 9(5), 925-929. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.11.034>
488. Baranowski, B., Smialowski, M. (1960). Charging of nickel films with hydrogen evolved electrolytically in the presence of catalytic poisons. *J Phys. Chem. Solids*, 12(2), 206-207. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(60\)90038-X](https://doi.org/10.1016/0022-3697(60)90038-X)

489. Masui, K., Yoshida, H., Watanabe, R. (1979). Hydrogen permeation through iron, nickel, and heat resisting alloys at elevated temperatures. *Trans. Iron. Steel Inst. Jpn.* 19(9), 547-552. <https://doi.org/10.2355/isijinternational1966.19.547>
490. Latanision, R.M., Kurkela, M. (1983). Hydrogen permeability and diffusivity in nickel and Ni-base alloys. *Corrosion*, 39(5), 174-181. <https://doi.org/10.5006/1.3580833>
491. Brass, A.M., Chanfreau, A. (1996.) Accelerated diffusion of hydrogen along grain boundaries in nickel. *Acta Mater.*, 44(9), 3823-3831. [https://doi.org/10.1016/1359-6454\(95\)00446-7](https://doi.org/10.1016/1359-6454(95)00446-7)
492. Marte, C., Kirchheim, R. (1997). Hydrogen diffusion in nanocrystalline nickel indicating a structural change within the grain boundaries after annealing. *Scripta Mater.*, 37(8), 1171-1175. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(97\)00225-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(97)00225-X)
493. Haasz, A.R.A., Aust, K.T., Shmayda, W.T., Palumbo, G. (1995). Hydrogen transport in nickel. *Fusion Technol.*, 28(3P2), 1169-1174. <https://doi.org/10.13182/FST95-A30566>
494. Oudriss, A. et al. (2016). Meso-scale anisotropic hydrogen segregation near grain-boundaries in polycrystalline nickel characterized by EBSD/SIMS. *Mater. Lett.*, 165, 217-222. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.12.016>
495. Wang, D., Xu, R., Wang, X., Li, Y. (2006). NiO nanorings and their unexpected catalytic property for CO oxidation. *Nanotechnology*, 17(4), 979. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/4/023>
496. Yartys, V., Zavaliy, I., Pirskyy, Yu., Solonin, Yu., Berezovets, V., Manilevich, F., Verbovytsky, Yu., Kytsya, A., Kutsyi, A. (2021). Hydrogen generation by hydrolysis of metals and hydrides for portable energy supply. In: V. Yartys, Yu. Solonin, I. Zavaliy (Eds.) Hydrogen based energy storage: status and recent developments (pp. 15-37). Prostir-M, Lviv. <http://dx.doi.org/10.15407/materials2021.015>
497. Yartys, V., Zavaliy, I., Kytsya, A., Berezovets, V., Pirskyy, Y., Manilevich, F., Verbovytsky, Yu., Lyuty, P. (2021). Ni-, Co- and Pt-based nanocatalysts for hydrogen generation via hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>. In: V. Yartys, Yu.

- Solonin, I. Zavaliy (Eds.) Hydrogen based energy storage: status and recent developments (pp. 94-104). Prostir-M, Lviv.  
<http://dx.doi.org/10.15407/materials2021.094>
498. Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A., Filippi, M. (2009). Studies on catalytic behavior of Co-Ni-B in hydrogen production by hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 298, 1-6.  
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.09.014>
499. Fernandes, R., Patel, N., Miotello, A. (2009). Efficient catalytic properties of Co-Ni-P-B catalyst powders for hydrogen generation by hydrolysis of alkaline solution of NaBH<sub>4</sub>. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 2893-2900.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.02.007>
500. Patel, N., Fernandes, R., Miotello, A. (2010). Promoting effect of transition metal-doped Co-B alloy catalysts for hydrogen production by hydrolysis of alkaline NaBH<sub>4</sub> solution. *J. Catal.*, 271, 315-324.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.02.014>
501. Kytsya, A., Berezovets, V., Verbovytsky, Y., Bazylyak, L., Zavaliy, I., Yartys, V. (2021, September). Zeolite Supported Ni and Co Catalysts for Hydrogen Generation via Hydrolysis of NaBH<sub>4</sub>. In 2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP) (pp. 1-4). IEEE. <https://doi.org/10.1109/NAP51885.2021.9568617>
502. Garron, A., Świerczyński, D., Bennici, S., Auroux, A. (2009). New insights into the mechanism of H<sub>2</sub> generation through NaBH<sub>4</sub> hydrolysis on Co-based nanocatalysts studied by differential reaction calorimetry. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34(3), 1185-1199. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.027>
503. Lide, D.R. (2001). CRC handbook of chemistry and physics. 82nd ed., CRC Press, Boca Raton.
504. Chairam, S., Jarujamrus, P., Amatatongchai, M. (2021). Enhanced catalytic activity in hydrogen production from hydrolysis of sodium borohydride using starch hydrogel-CoNi bimetallic alloys. *J. Iran Chem. Soc.*, 18(3), 689-699. <https://doi.org/10.1007/s13738-020-02056-0>

505. Ghodke, N.P., Rayaprol, S., Bhoraskar, S.V., Mathe, V.L. (2020). Catalytic hydrolysis of sodium borohydride solution for hydrogen production using thermal plasma synthesized nickel nanoparticles. *Int. J. Hydrogen Energy*, 45(33), 16591-16605. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.143>
506. Shang, Y., Chen, R. (2006). Hydrogen storage via the hydrolysis of NaBH<sub>4</sub> basic solution: optimization of NaBH<sub>4</sub> concentration. *Energy Fuels*, 20(5), 2142-2148. <https://doi.org/10.1021/ef050363q>
507. Zhou, Y., Higa, S., Fang, C., Fang, Y., Zhang, W., Yamaguchi, T. (2017). B(OH)<sup>4-</sup> hydration and association in sodium metaborate solutions by X-ray diffraction and empirical potential structure refinement. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19(40), 27878-27887. <https://doi.org/10.1039/C7CP05107G>
508. Özkar, S., Zahmakıran, M. (2005). Hydrogen generation from hydrolysis of sodium borohydride using Ru(0) nanoclusters as catalyst. *J. Alloys Compd.*, 404, 728-731. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.10.084>
509. Huff, C., Biehler, E., Quach, Q., Long, J.M., Abdel-Fattah, T.M. (2021). Synthesis of highly dispersive platinum nanoparticles and their application in a hydrogen generation reaction. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng.*, 610, 125734. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125734>
510. Uzundurukan, A., Devrim, Y. (2019). Hydrogen generation from sodium borohydride hydrolysis by multi-walled carbon nanotube supported platinum catalyst: A kinetic study. *Int. J. Hydrogen Energy*, 44(33), 17586-17594. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.188>
511. Guella, G., Zanchetta, C., Patton, B., Miotello, A. (2006). New insights on the mechanism of palladium-catalyzed hydrolysis of sodium borohydride from <sup>11</sup>B NMR measurements. *J. Phys. Chem. B*, 110(34), 17024-17033. <https://doi.org/10.1021/jp063362n>
512. Киця, А., Базиляк, Л., Побігун, О. (2017). Субмікронні частинки нікелю як наповнювачі для електропровідних полімерних композитів. *Вісн. Львів. у-ту Сер. хім.*, 58(2), 442-449.
513. Chikazumi, S. (1964). *Physics of Magnetism*. Wiley, New York.

514. Choudhury, P.K., Banerjee, S., Ramaprabhu, S., Ramesh, K.P., Menon, R. (2013). Variations in magnetic properties of nanostructured nickel. *J. Nanosci. Nanotech.*, 13(12), 8162-8166. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7931>
515. Mamunya, E.P., Davidenko, V.V., Lebedev, E.V. (1996). Effect of polymer-filler interface interactions on percolation conductivity of thermoplastics filled with carbon black. *Composite Interfaces*, 4(4), 169-176. <https://doi.org/10.1163/156855497X00145>
516. Mamunya, Y.P., Muzychenko, Y.V., Pissis, P., Lebedev, E.V., Shut, M.I. (2001). Processing, structure, and electrical properties of metal-filled polymers. *J. Macromol. Sci. B*, 40(3-4), 591-602. <https://doi.org/10.1081/MB-100106179>
517. Opeida, I.A., Kytsya, A.R., Bazylyak, L.I., Pobigun, O.I. (2017). Silver Nanoparticle Catalysis of the Liquid-Phase Radical Chain Oxidation of Cumene by Molecular Oxygen. *Theor. Exp. Chem.*, 52(6), 369-374. <https://doi.org/10.1007/s11237-017-9492-z>
518. Opeida, I.A., Kytsya, A.R., Bazylyak, L.I., Pobigun-Halaiska, O.I. (2018). Magnetically Separable Nanocatalyst Ag@Ni for the Liquid-Phase Oxidation of Cumene. *Theor. Exp. Chem.*, 54, 242-246. <https://doi.org/10.1007/s11237-018-9569-3>
519. Wu, Y., Li, C., Bai, J., Wang, J. (2017). The fabrication of porous 4A-zeolite-supported Ag nanoparticles catalysts and its catalytic activity for styrene epoxidation. *Res. Phys.*, 7, 1616-1622. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.04.035>
520. Oliveira, R.L., Kiyohara, P.K., Rossi, L.M. (2010). High performance magnetic separation of gold nanoparticles for catalytic oxidation of alcohols. *Green Chem.*, 12(1), 144-149. <https://doi.org/10.1039/B916825G>
521. Navalon, S., Martin, R., Alvaro, M., Garcia, H. (2010). Gold on diamond nanoparticles as a highly efficient Fenton catalyst. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49(45), 8403-8407. <https://doi.org/10.1002/anie.201003216>
522. Базиляк, Л.І., Киця, А.Р., Карпенко, І.В., Карпенко, О.В. (2020). Синтез та антимікробна активність наночастинок срібла стабілізованих цитрат-аніонами. *Праці НТШ. Хімія і біохімія*, LX, 127-135. <https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2020.60.127>

523. Pokhmurs'kyi, V.I., Dovhunyk, V.M., Kytsya, A.R. (2013). Silver nanoparticles as friction modifiers in steel–steel friction couples. *Mater. Sci.*, 48(6), 743–746. <https://doi.org/10.1007/s11003-013-9563-9>
524. Pokhmurs'kyi, V.I., Dovhunyk, V.M., Student, M.M., Klapkiv, M.D., Posuvailo, V.M., Kytsya, A.R. (2013). Influence of silver nanoparticles added to lubricating oil on the tribological behavior of combined metal-oxide ceramic layers. *Mater. Sci.*, 48(5), 636–641. <https://doi.org/10.1007/s11003-013-9548-8>
525. Похмурський, В.І., Киця, А.Р., Зінь, І.М., Базиляк, Л.І., Корній, С.А., Гринда, Ю.М. (2013). Спосіб отримання нанорозмірного фосфату цинку. Патент України на корисну модель № 78529, 03. 2013.
526. Bazylyak, L.I., Kytsya, A.R., Zin, I.M., Korniy, S.A. (2014). Synthesis and studies of the anticorrosion activity of the zinc phosphate nanoparticles. In: G.E. Zaikov, L.I. Bazylyak, A.K. Haghi (Eds.) *Functional polymer blends and nanocomposites: A practical engineering approach* (pp. 242-255). CRC Press, Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/b16895>
527. Kytsya, A., Vynar, V., Koval'chuck, I., Bazylyak, L. (2016). An influence of nanosized phosphates on the tribocorrosion and tribological behaviour of coupled steel pairs. *Physicochem. Mech. Mater.*, Special Issue 11, 36-39.
528. Винар, В.А., Базиляк, Л.І., Ковальчук, І.В., Киця, А.Р. (2017). Вплив наночастинок міді на фрикційну взаємодію сталевих поверхонь у середовищі індустріального мастила. Матеріали XIII міжнародної науково-технічної конференції “АВІА-2017”. С. 19.20-19.23.
529. Kytsya, A., Koval'chuck, I., Bazylyak, L., Vynar, V., Korniy, S. (2018). Synthesis of oxidation-resistant  $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}$  bimetallic nanopowders. *Physicochem. Mech. Mater.*, Special Issue 12: 159-162.