ДОДАТКИ

ДО ДИСЕРТАЦІЙНОЇ РОБОТИ

КИЦЯ
Андрій Романович

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

Львів – 2022

ДОДАТОК А

Список публікацій здобувача

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

1. **Kytsya, A.,** Berezovets, V., Verbovytskyy, 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., Verbovytskyy, Y. V., Zavalij, 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., Kuntyi, 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. Kuntyi, 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. Kuntyi, 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., Verbovytskyy, Y., Bazylyak, L., Zavaliy, I., Yartys, V. (2021). Zeolite Supported Ni and Co Catalysts for Hydrogen Generation via Hydrolysis of $NaBH_4$. 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. Kuntyi, 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_4 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. Kuntyi, 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 рамноліпіду*) (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_{300} 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. Kuntyi, 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-Halaiska, 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 Nano-structures. 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.,** Verbovytskyy, 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. (*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., Покиньброда, 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., Kuntyi, 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 характерристики*).

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 прекурсору 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., Медведевських, 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., Медведевських, Ю. (2013). Кінетика зародження нової фази в реакції відновлення іонів срібла гідразином. *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., Kuntyi, 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., 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. (*Здобувачем досліджена кінетика гідролізу $NaBH_4$ за присутності аморфних NiB і CoB каталізаторів*)

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

30. Yartys, V., Zavaliy, I., **Kytsya, A.,** Berezovets, V., Pirskyy, Y., Manilevich, F., Verbovytskyy, Yu., Lyutyy, P. (2021). Ni-, Co-and Pt-based nanocatalysts for hydrogen generation via hydrolysis of $NaBH_4$. 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 $NaBH_4$ за присутності кристалічних Ni-Co каталізаторів*)

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

31. Kuntyi, 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 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., Haghi (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.**, Довгуник, 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., Медведевських, 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., Медведевських, Ю. Г. (2013) Вплив кінетичних параметрів реакції відновлення іонів срібла гідразином 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**., Медведевських, 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_xCu_y bimetallic nanoparticles as the catalysts of initiated oxidation of cumene. *Зб. тез доповідей XV Українсько–Польського симпозіуму "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., Verbovytskyy, Yu. V., **Kytsya, A**. **R**., Zavaliy, P. Yu., Lyutyy, 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_xCu 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., Lyutyy, 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. Kuntyi, 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. Kuntyi, 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., 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. *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_4 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., 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., Kuntyi, O. I. (2020) The rhamnolipid biocomplex as green reductant for synthesis of silver nanoparticles. *Abstracts of the 1^{-st} 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 $NaBH_4$ hydrolysis.Abs*tracts*

of the 1–st 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–st 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., Покиньброда, 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., 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.

Наукові публікації, які додатково відображають результати дисертаційної роботи:

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., Покиньброда, 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., Vasyliv, 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., Медведевських, 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., Медведевських, 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 наночастинки 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 наночастинки* 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 стальних поверхонь у середовищі індустріального мастила. *Матеріали XIII міжнародної науково-технічної конференції "ABIA-2017"*, Київ, 19–21 квітня, 2017, 19.20–19.23. (*Здобувачем синтезовані наночастинки* 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.

ДОДАТОК Б

Результати дослідження елементного складу та морфології CuNPs, отриманих за умов гомогенної нуклеації

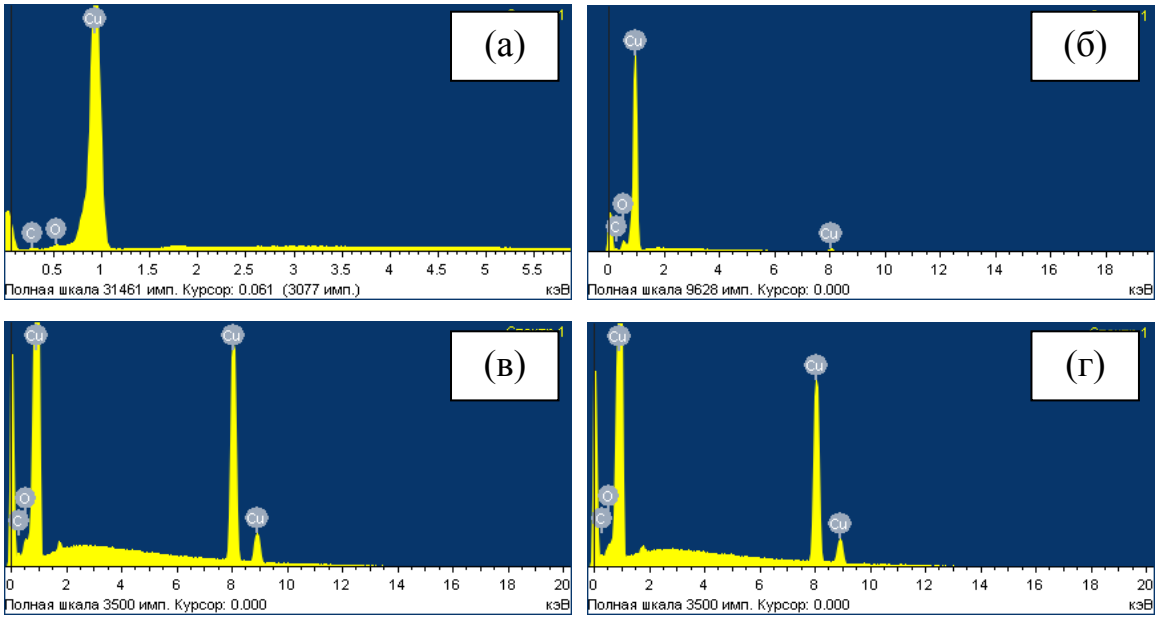
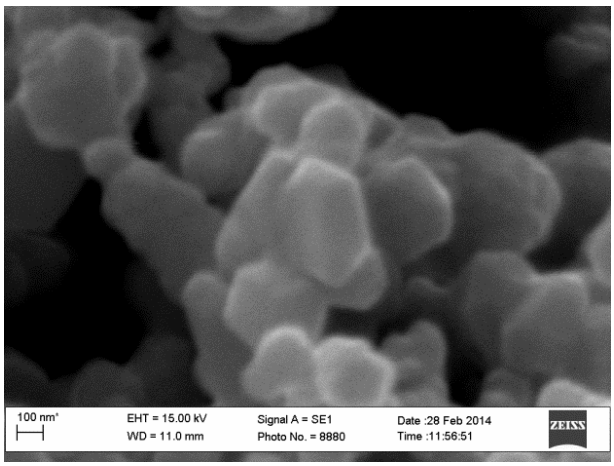


Рис. Б.1. EDS-спектри CuNPs, отриманих при 60 °C за початкових концентрацій Cu^{2+} 0,005 (а), 0,01 (б), 0,015 (в) і 0,02 (г) моль/л

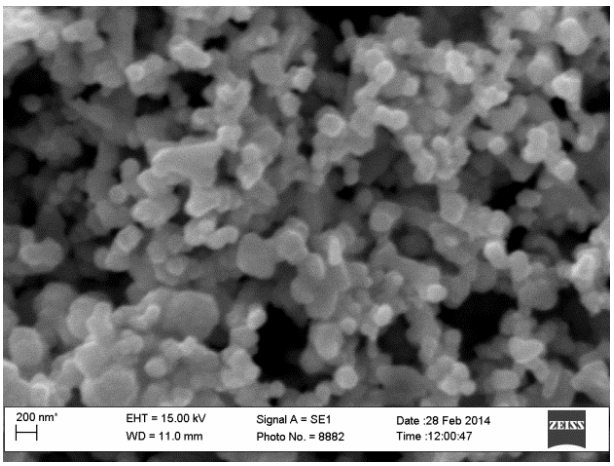
Таблиця Б.1

Елеметний склад CuNPs, отриманих при 60 °C за різних вихідних концентрацій Cu^{2+}

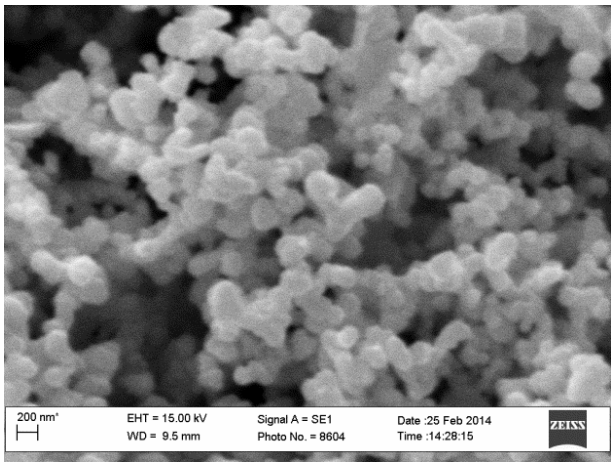
$[Cu^{2+}]_0$, моль/л	% (мас.)			% (моль)		
	C	O	Cu	C	O	Cu
0,005	1,45	0,67	97,88	7,07	2,47	90,46
001	1,78	3,13	95,09	8,03	10,64	81,32
0,015	2,17	0,92	96,91	10,23	3,26	86,51
0,02	2,36	0,52	97,31	11,17	1,84	86,99



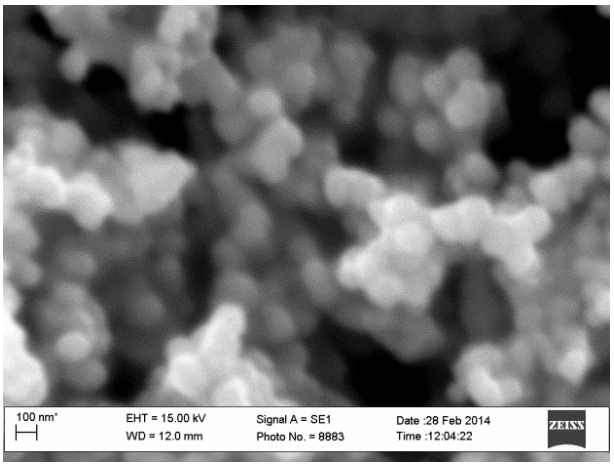
(40 °C)



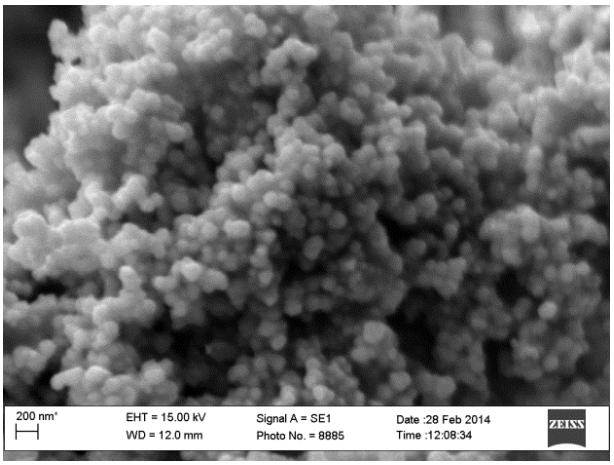
(50 °C)



(60 °C)



(70 °C)

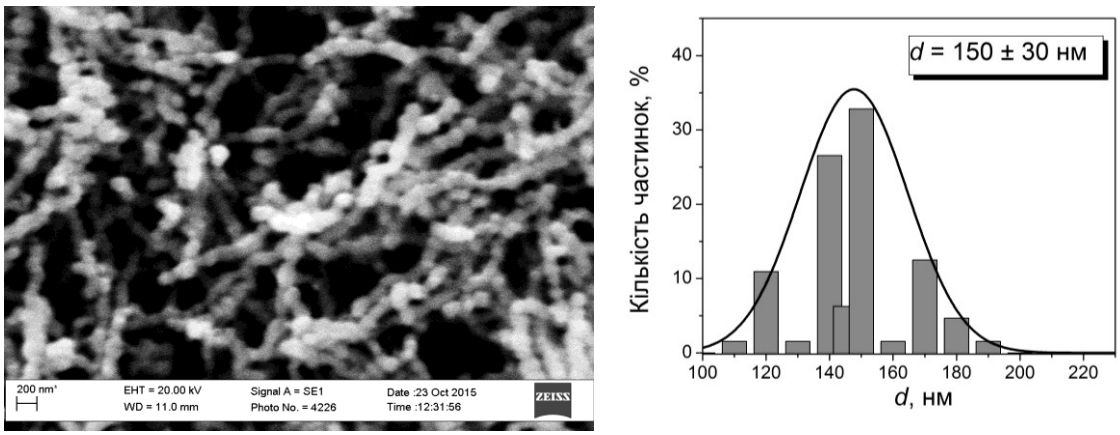


(80 °C)

Рис. Б.2. SEM-зображення CuNPs, отриманих за різних температур

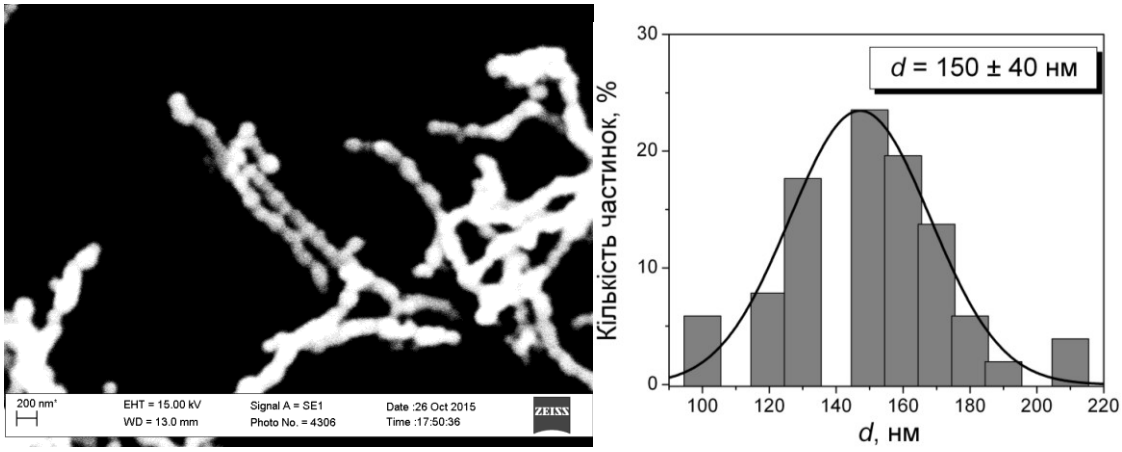
ДОДАТОК В

Результати дослідження елементного складу та морфології NiNPs, отриманих за умов гомогенної нуклеації



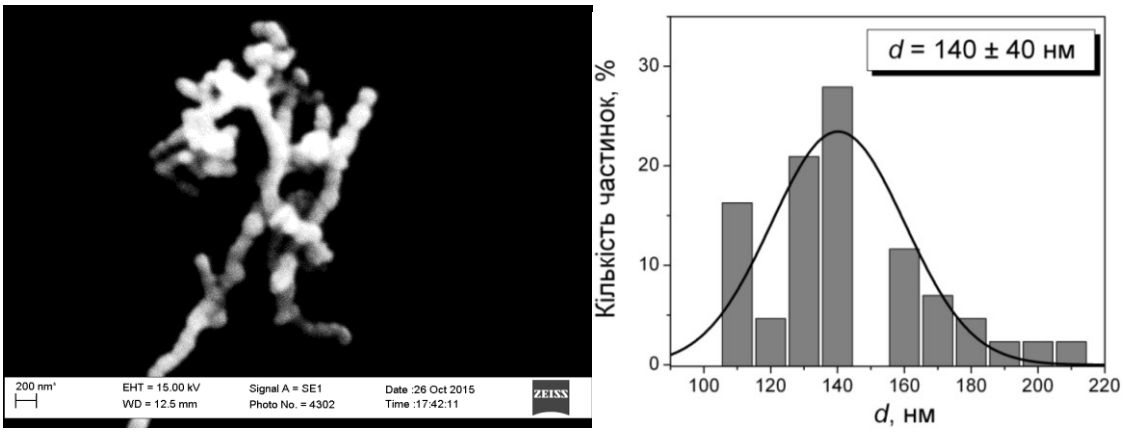
(а) (б)

Рис. В.1. SEM–зображення (а) та розподіл за розміром (б) NiNPs, отриманих за початкової концентрації Ni^{2+} 0,001 моль/л при 70°С



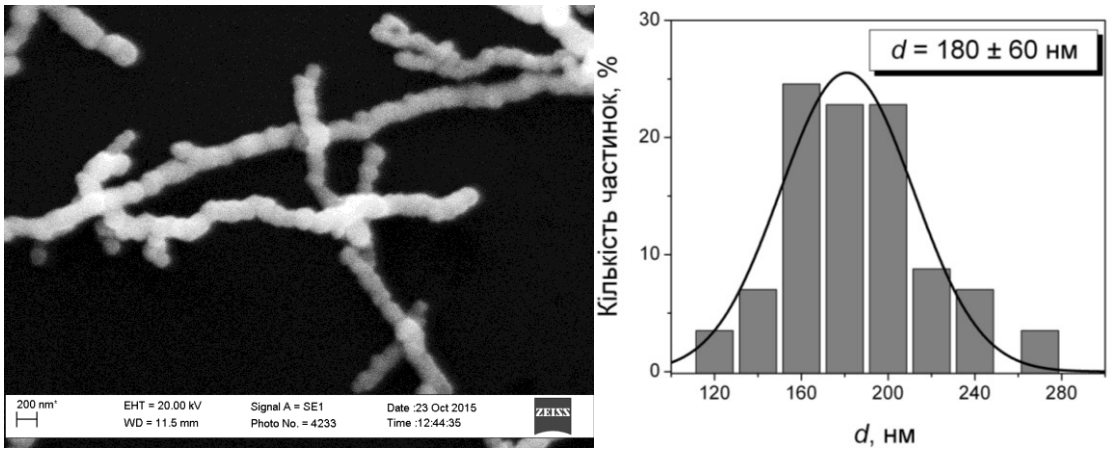
(а) (б)

Рис. В.2. SEM–зображення (а) та розподіл за розміром (б) NiNPs, отриманих за початкової концентрації Ni^{2+} 0,0015 моль/л при 70°С



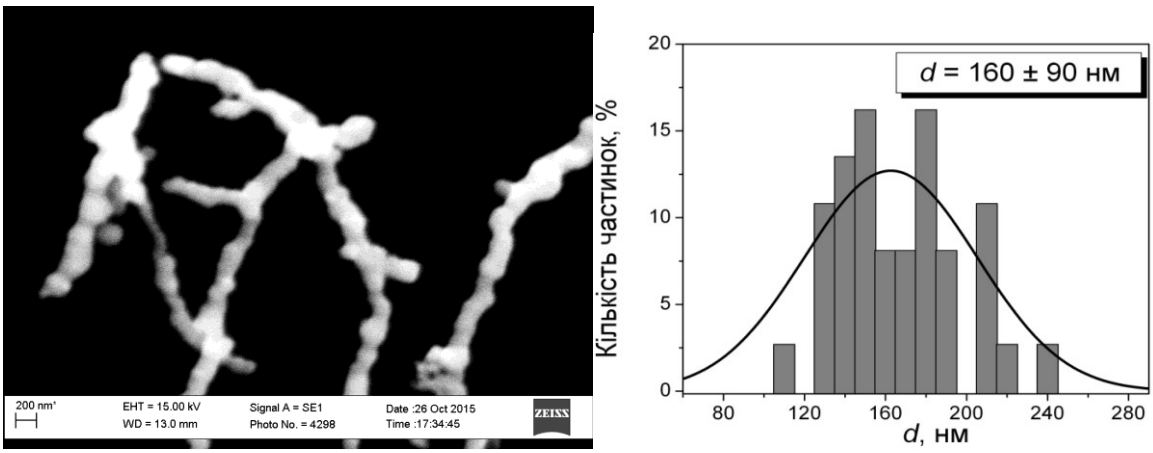
(а) (б)

Рис. В.3. SEM–зображення (а) та розподіл за розміром (б) NiNPs, отриманих за початкової концентрації Ni^{2+} 0,0025 моль/л при 70°С



(а) (б)

Рис. В.4. SEM–зображення (а) та розподіл за розміром (б) NiNPs, отриманих за початкової концентрації Ni^{2+} 0,005 моль/л при 70°С



(а) (б)

Рис. В.5. SEM–зображення (а) та розподіл за розміром (б) NiNPs, отриманих за початкової концентрації Ni^{2+} 0,01 моль/л при 70°С

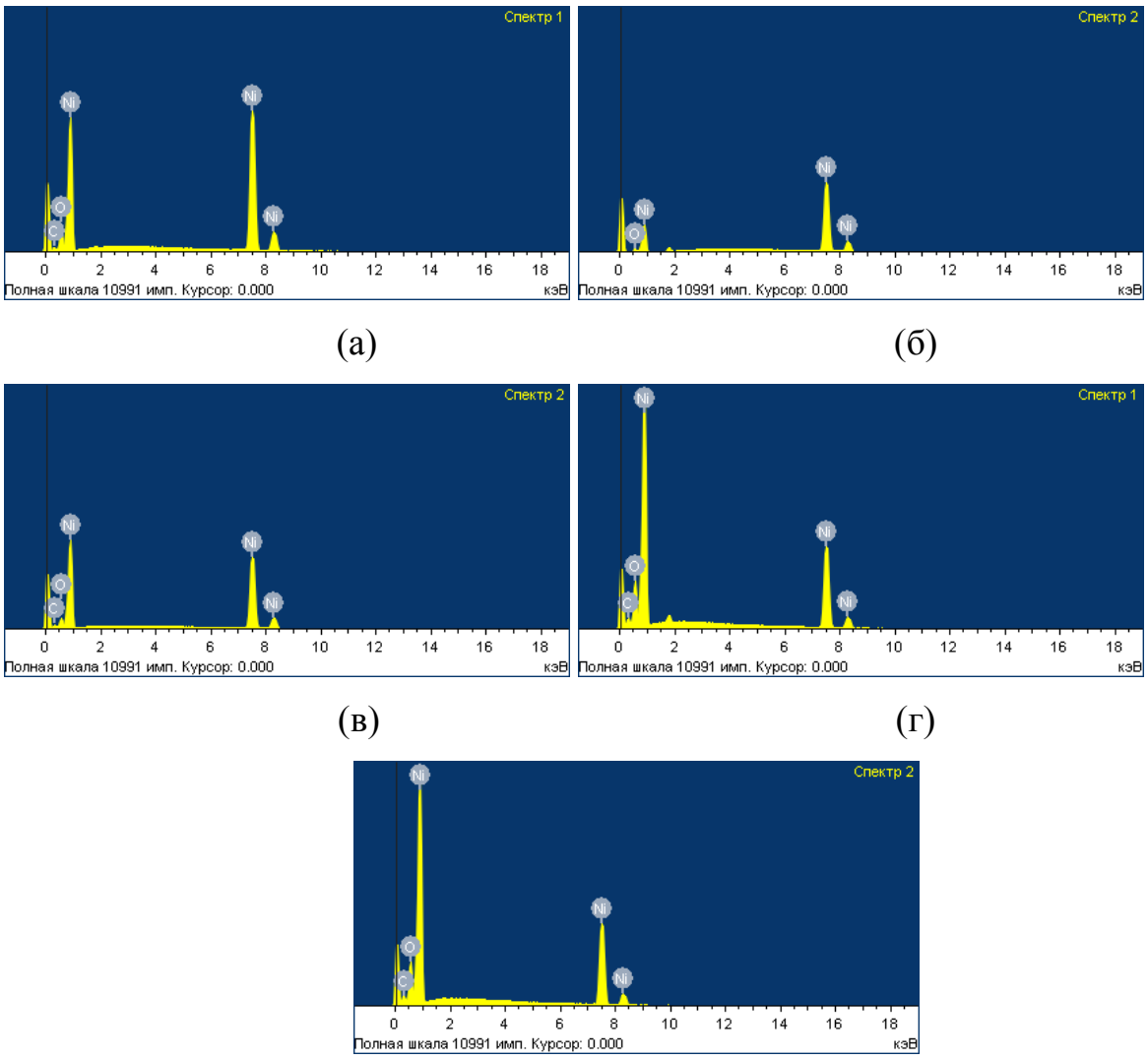
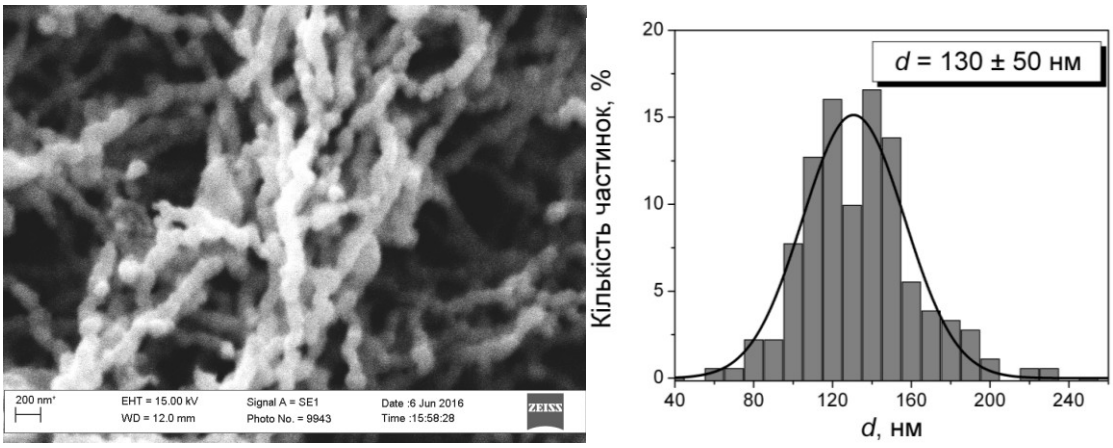
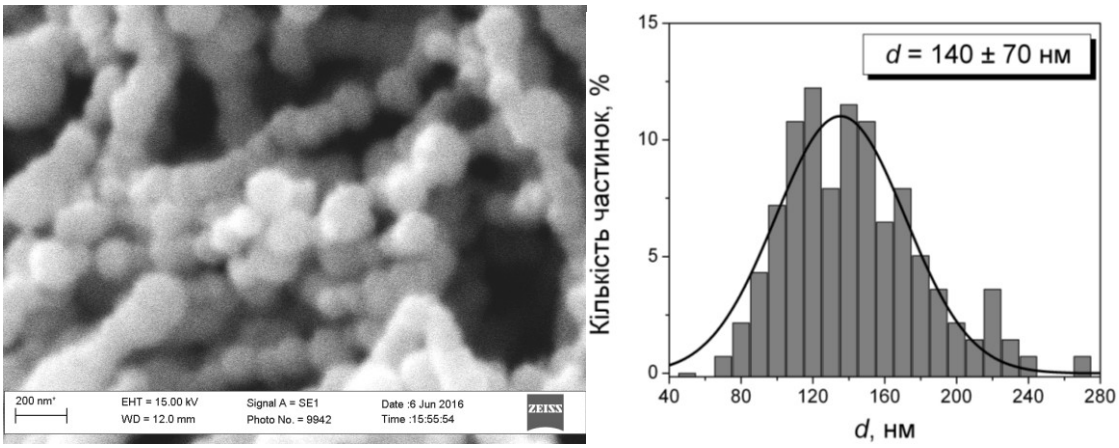


Рис. В.6. ED-спектри NiNPs отриманих за вихідної концентрації Ni^{2+} 0,001 (а), 0,0015 (б), 0,0025 (в), 0,005 (г), 0,01 (д) моль/л при 70°С.



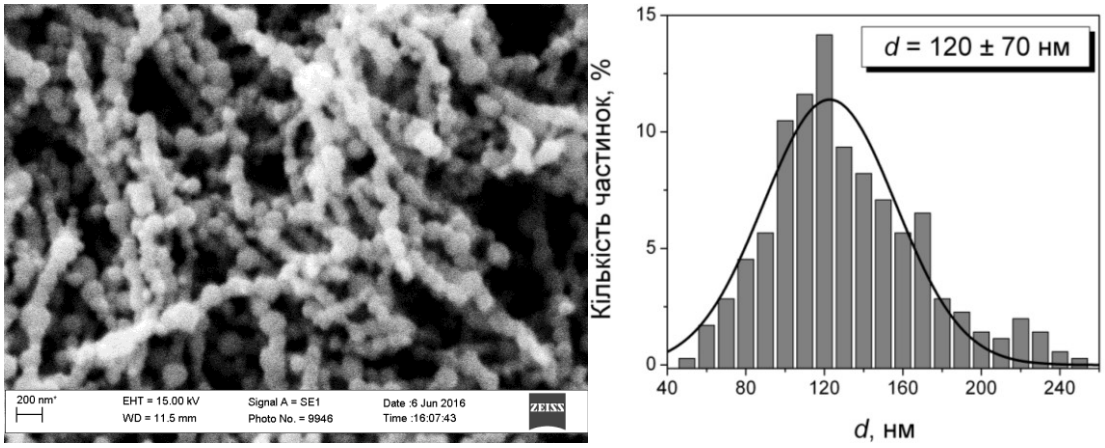
(а) (б)

Рис. В.7. SEM–зображення (а) та розподіл за розміром (б) NiNPs, отриманих за початкової концентрації Ni^{2+} 0,001 моль/л при 65°С



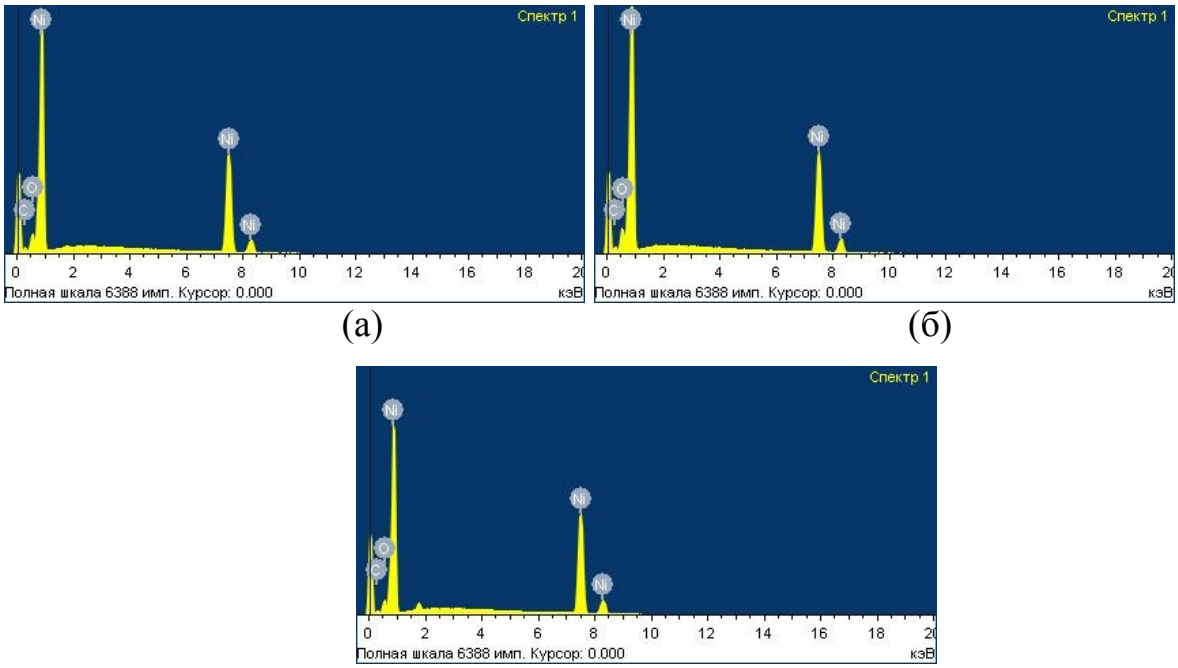
(а) (б)

Рис. В.8. SEM–зображення (а) та розподіл за розміром (б) NiNPs, отриманих за початкової концентрації Ni^{2+} 0,001 моль/л при 80°С



(а) (б)

Рис. В.9. SEM –зображення (а) та розподіл за розміром (б) NiNPs, отриманих за початкової концентрації Ni^{2+} 0,001 моль/л при 90°С



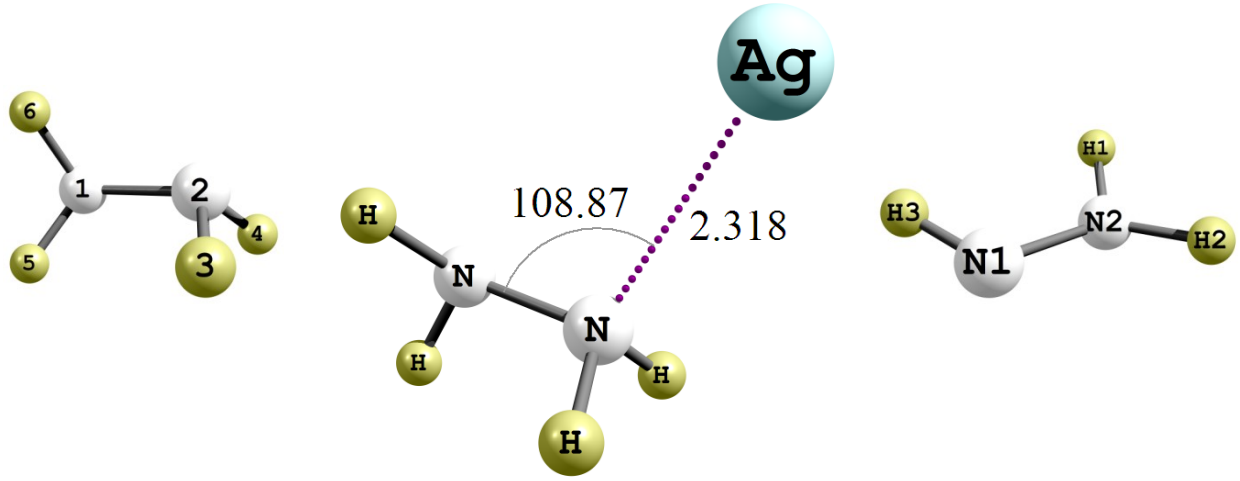
(а) (б)

(в)

Рис. В.10. ED-спектри NiNPs отриманих за вихідної концентрації Ni^{2+} 0,001 моль/л при 65 (а), 80 (б) і 90 (в) °С

ДОДАТОК Г

Результати квантово-хімічного моделювання кластерів Ag_n^0 та Ag_n^+



N_2H_4 $[Ag...H_2N–NH_2]^+$ $N_2H_3^{\bullet}$

Рис. Г.1. Структури вихідних речовин, проміжних продуктів і продуктів реакції відновлення Ag^+ гідразином

Таблиця Г.1

Термодинамічні параметри вихідних речовин, проміжних продуктів і продуктів реакції відновлення Ag^+ гідразином

Частинка	***E*, ккал/моль**	***G*, ккал/моль**	***S*, кал/(моль·К)**
Ag^+	-3262548.82	-3262559.25	39.9
N_2H_4	-70207.48	-70188.05	56.4
OH^-	-47552.24	-47557.39	41.2
$[Ag...H_2N–NH_2]^+$	-3332797.50	-3332780.28	71.9
$N_2H_3^{\bullet}$	-69808.08	-69797.59	56.6
Ag^0	-3262719.13	-3262729.95	41.3
H_2O	-47964.25	-47962.00	45.1

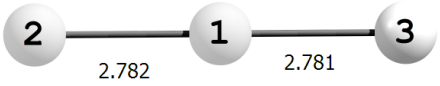
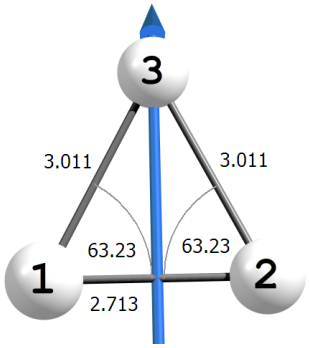
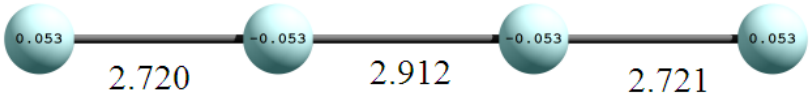
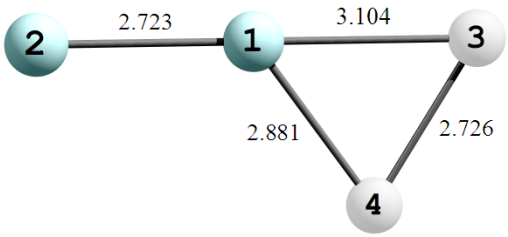
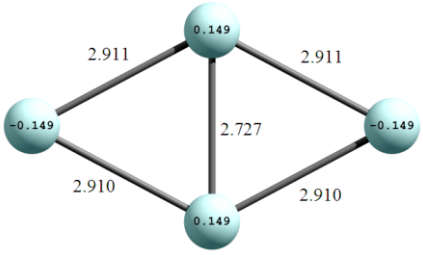
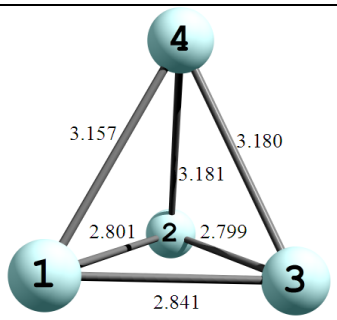
Ag_3^0(лінійний)	
Ag_3^0(трикутник)	 (μ = 1.391D)
Ag_4^0(лінійний)	
Ag_4^0(моноцикл)	
Ag_4^0(ромб)	
Ag_4^0(тетраедр)	

Рис. Г.2. Структури можливих асоціатів Ag_2^0 – Ag_4^0

Таблиця Г.2

Термодинамічні параметри можливих асоціатів Ag_2^0 – Ag_4^0

Частинка	***E*, ккал/моль**	***G*, ккал/моль**	***S*, кал/(моль·К)**
Ag_2^0	-6525469.51	-6525485.34	62.1
Ag_3^0(лінійний)	-9788202.12	-9788224.02	88.5
Ag_3^0(трикутник)	-9788199.96	-9788220.29	80.2
Ag_4^0(лінійний)	-13050945.57	-13050968.29	93.3
Ag_4^0(моноцикл)	-13050951.47	-13050976.77	104.9
Ag_4^0(ромб)	-13050954.61	-13050978.25	99.3
Ag_4^0(тетраедр)	-13050921.62	-13050943.73	90.2

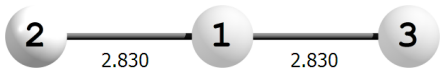
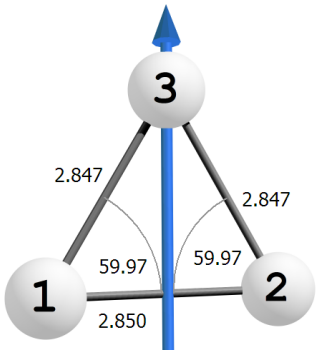
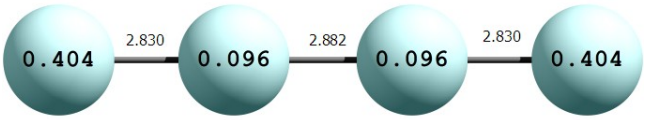
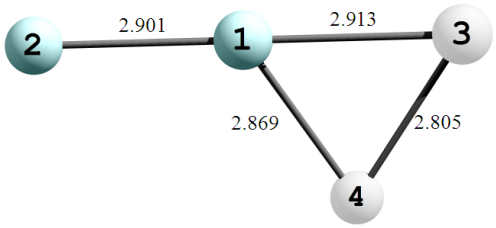
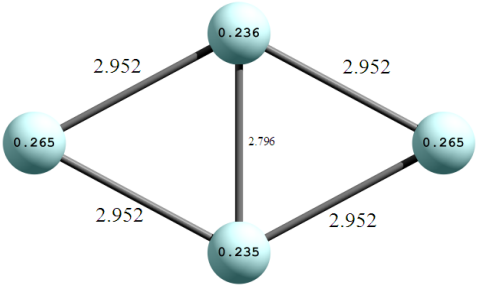
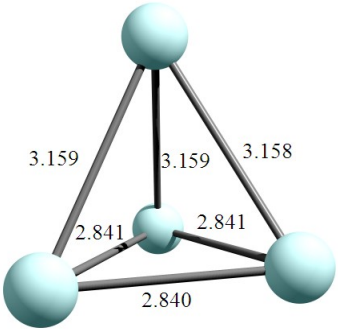
Ag_3^+(лінійний)	
Ag_3^+(трикутник)	 (μ = 0.003D)
Ag_4^+(лінійний)	
Ag_4^+(моноцикл)	
Ag_4^+(ромб)	
Ag_4^+(тетраєдр)	

Рис. Г.3. Структури можливих асоціатів Ag_2^+ – Ag_4^+

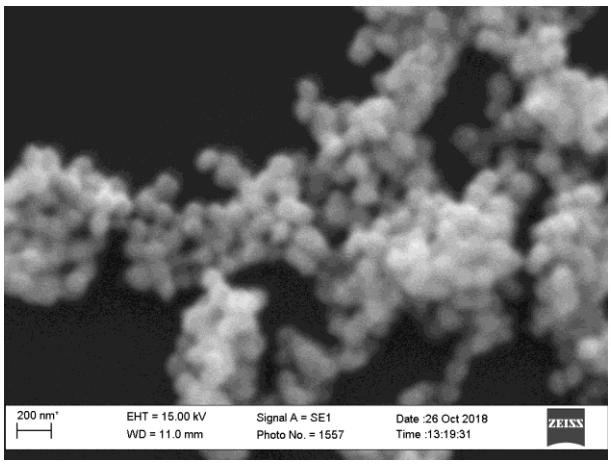
Таблиця Г.3

Термодинамічні параметри можливих асоціатів Ag_2^+ – Ag_4^+

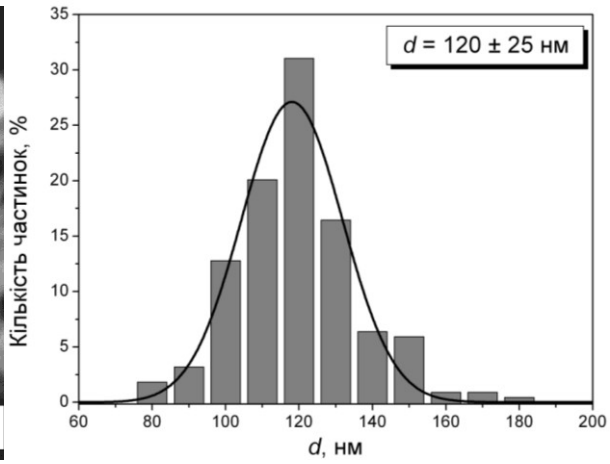
Частинка	***E*, ккал/моль**	***G*, ккал/моль**	***S*, кал/(моль·К)**
Ag_2^+	-6525301.95	-6525318.62	64.8
Ag_3^+(лінійний)	-9788050.44	-9788068.56	71.8
Ag_3^+(трикутник)	-9788074.35	-9788094.66	82.2
Ag_4^+(лінійний)	-13050794.78	-13050814.70	79.8
Ag_4^+(моноцикл)	-13050811.18	-13050837.23	107.4
Ag_4^+(ромб)	-13050814.16	-13050838.88	102.9
Ag_4^+(тетраедр)	-13050803.05	-13050825.56	91.6

ДОДАТОК Д

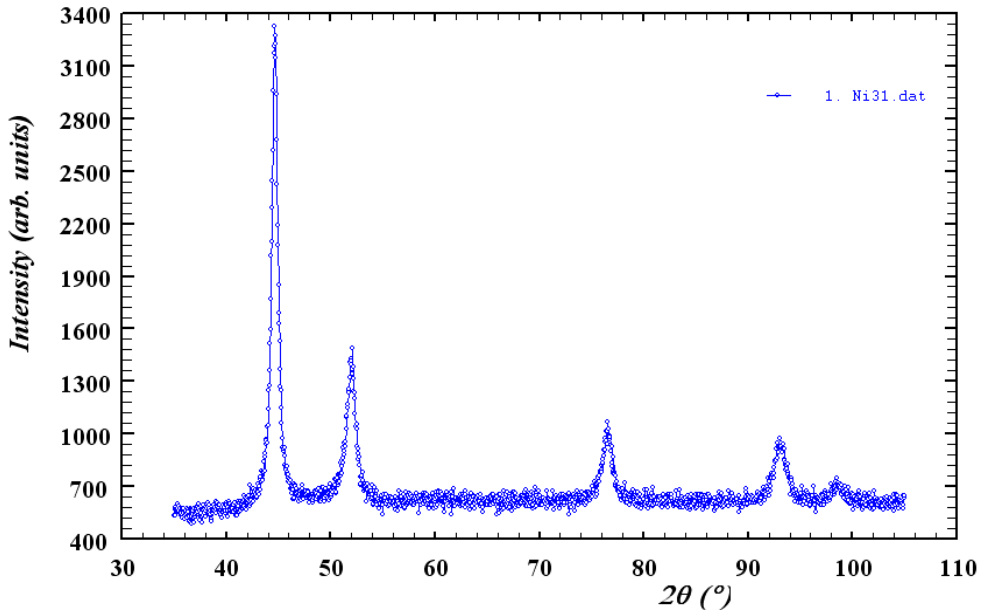
Результати дослідження NiNPs, отриманих за умов гетерогенної нуклеації



(а)

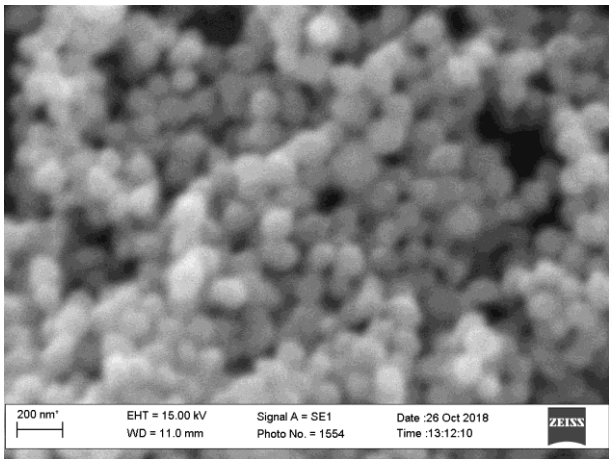


(б)

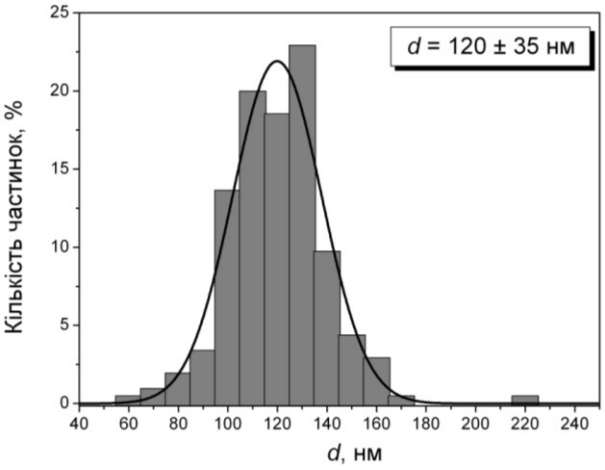


(в)

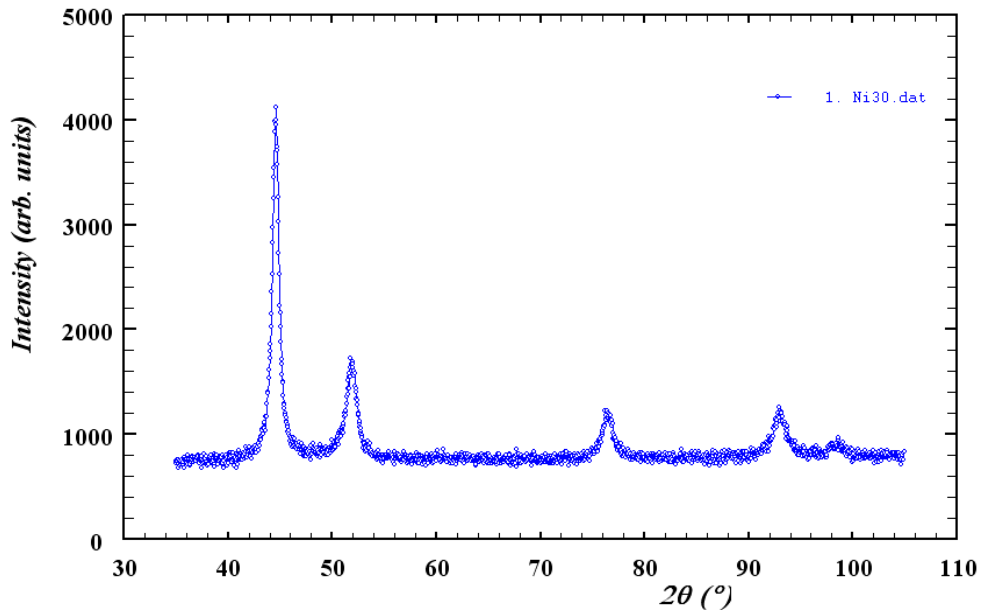
Рис. Д.1. SEM-зображення (а), розподіл за розмірами (б) та Х-променева дифрактограма NiNPs (в), отриманих при 70 °С за вихідної концентрації $Ni(OH)_2$ 0,139 моль/л, та за вмісту етиленгліколю 56 % об.



(а)

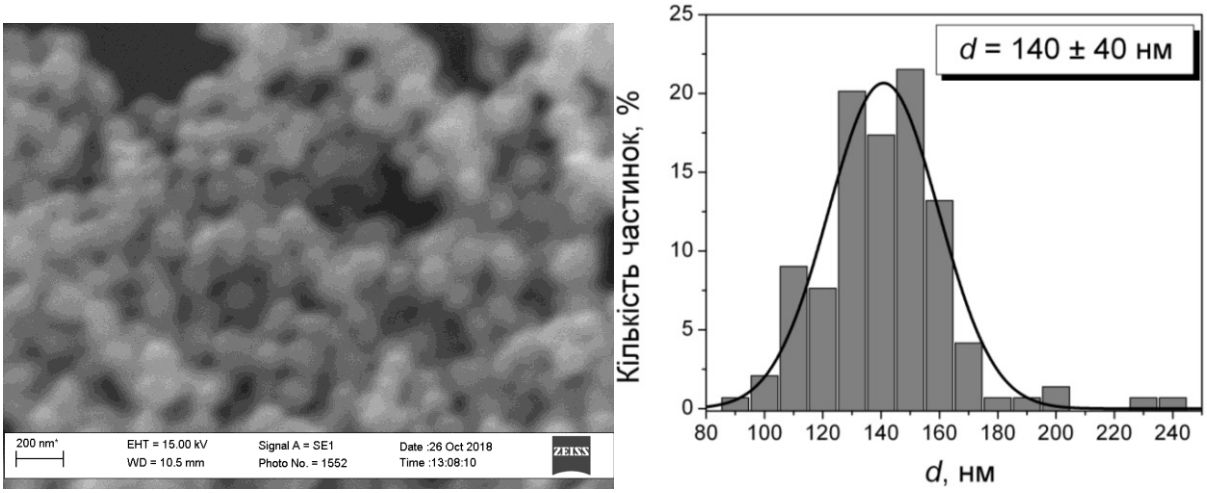


(б)

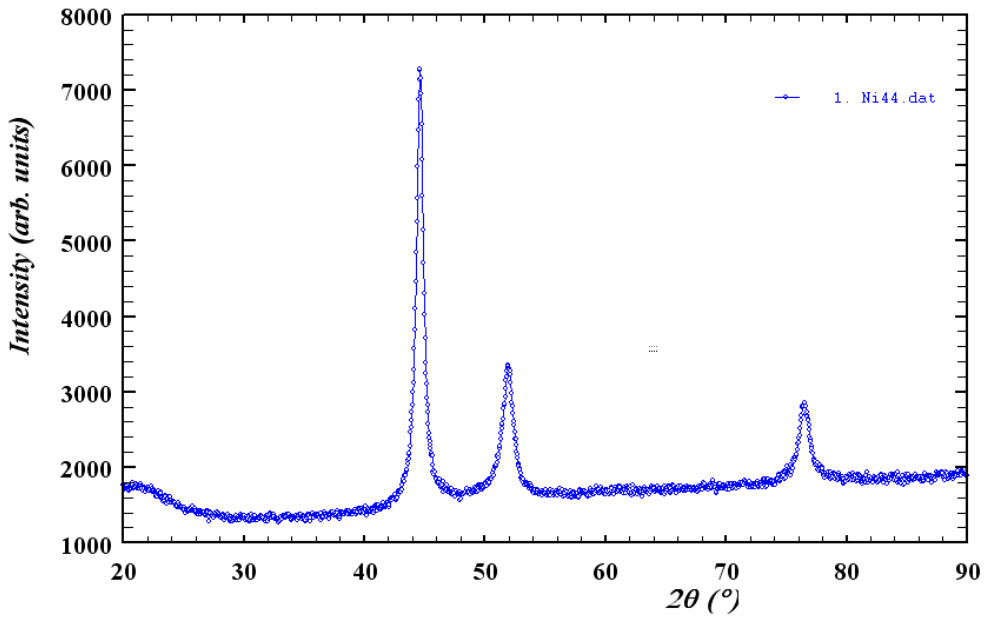


(в)

Рис. Д.2. SEM-зображення (а), розподіл за розмірами (б) та Х-променева дифрактограма NiNPs (в), отриманих при 70 °С за вихідної концентрації $Ni(OH)_2$ 0,278 моль/л, та за вмісту етиленгліколю 56 % об.

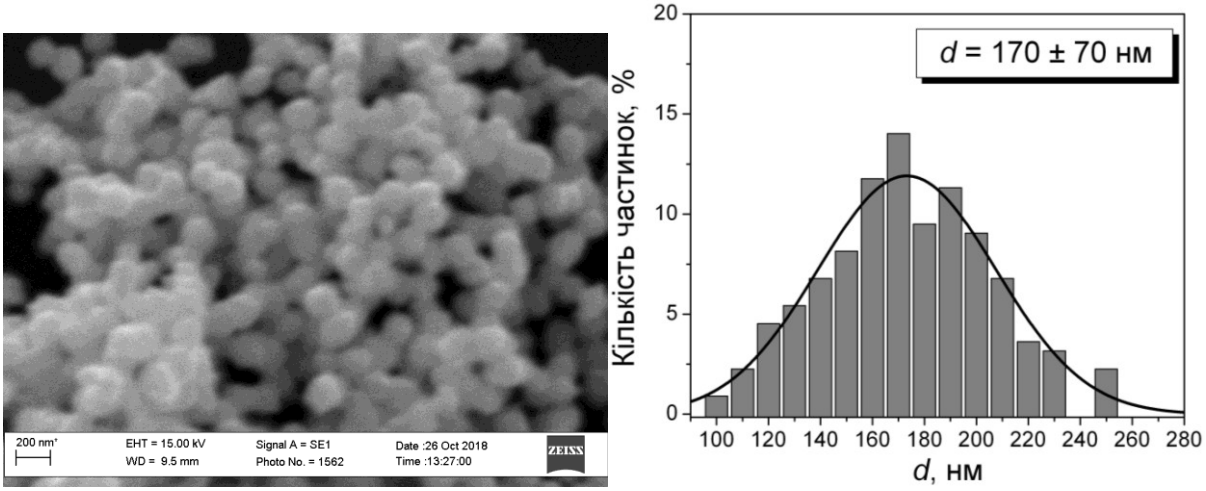


(а) (б)

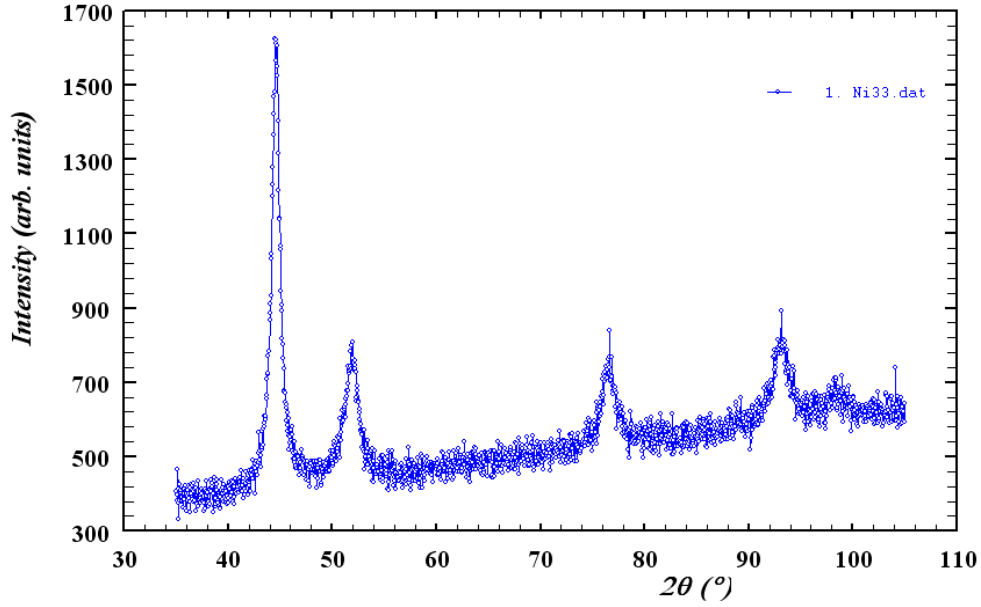


(в)

Рис. Д.3. SEM-зображення (а), розподіл за розмірами (б) та Х-променева дифрактограма NiNPs (в), отриманих при 70 °С за вихідної концентрації $Ni(OH)_2$ 0,555 моль/л, та за вмісту етиленгліколю 56 % об.

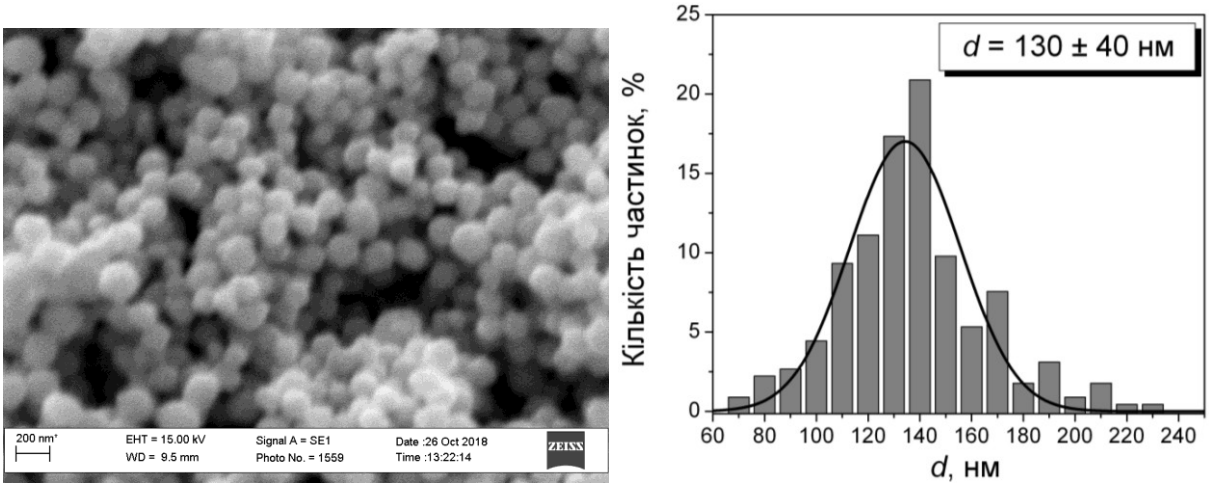


(а) (б)

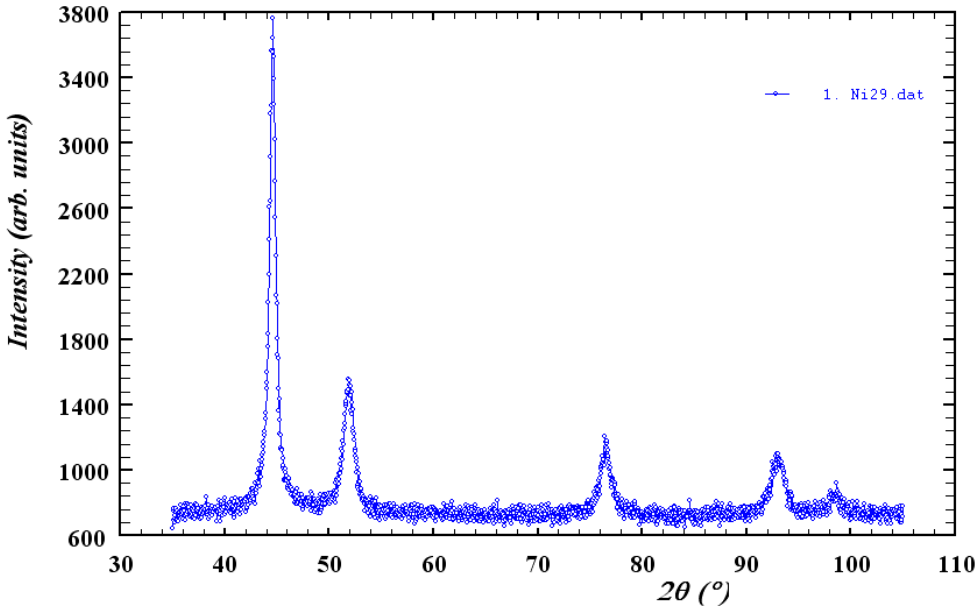


(в)

Рис. Д.4. SEM-зображення (а), розподіл за розмірами (б) та Х-променева дифрактограма NiNPs (в), отриманих при 50 °С за вихідної концентрації $Ni(OH)_2$ 0,555 моль/л, та за вмісту етиленгліколю 56 % об.

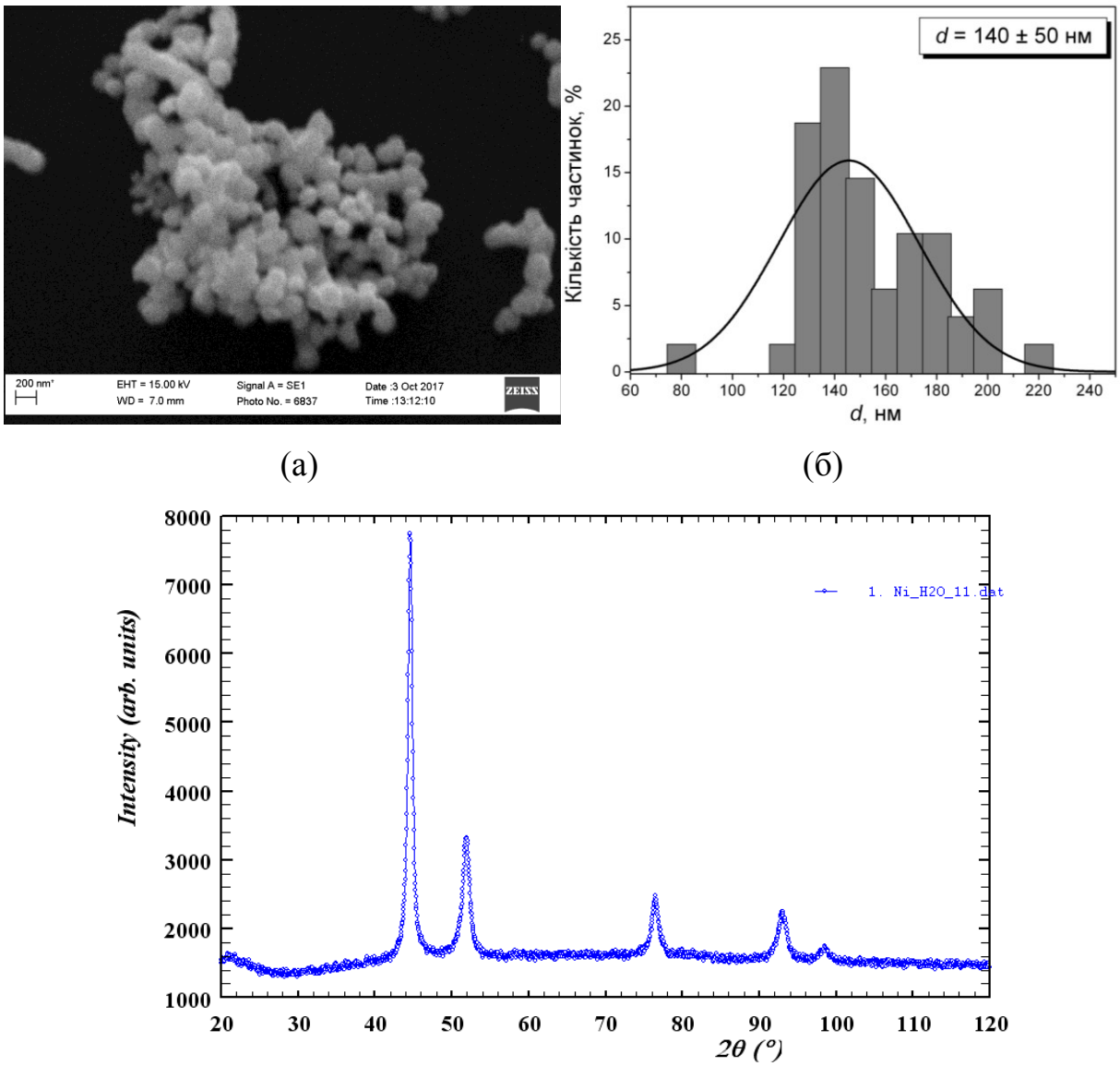


(а) (б)



(в)

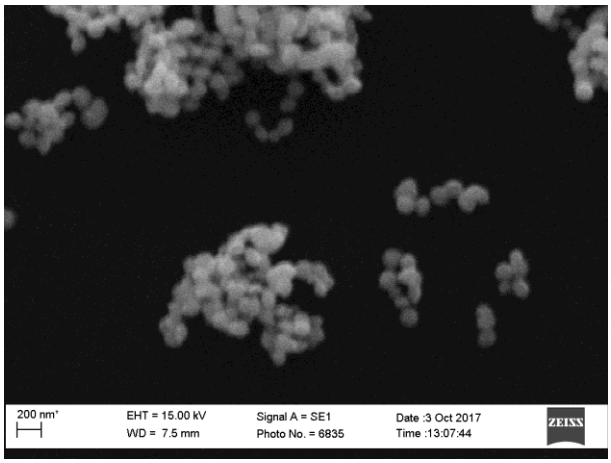
Рис. Д.5. SEM-зображення (а), розподіл за розмірами (б) та Х-променева дифрактограма NiNPs (в), отриманих при 90 °С за вихідної концентрації $Ni(OH)_2$ 0,555 моль/л, та за вмісту етиленгліколю 56 % об.



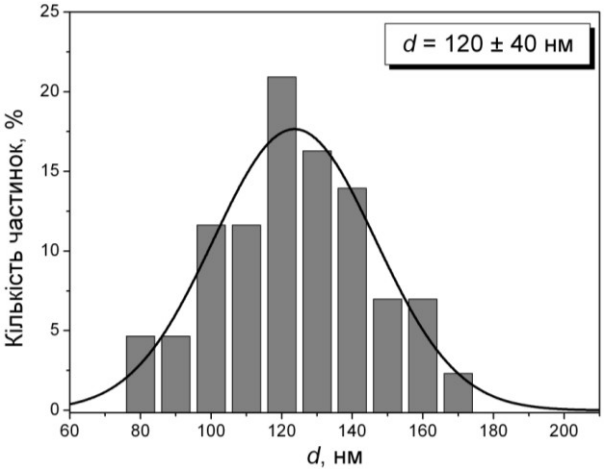
(а) (б)

(в)

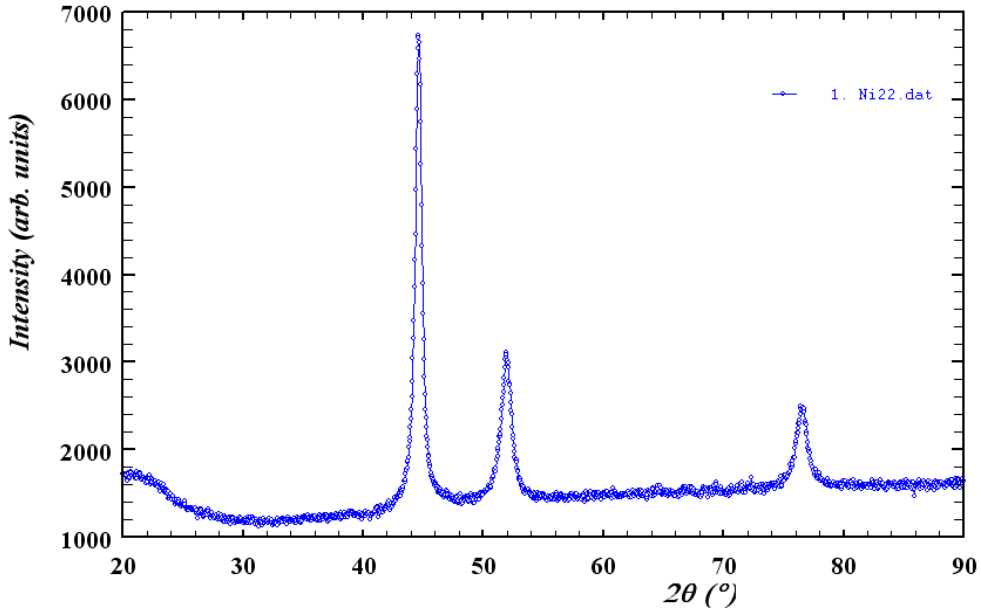
Рис. Д.6. SEM-зображення (а), розподіл за розмірами (б) та Х-променева дифрактограма NiNPs (в), отриманих при 70 °С за вихідної концентрації $Ni(OH)_2$ 0,555 моль/л, та за вмісту етиленгліколю 89 % об.



(а)

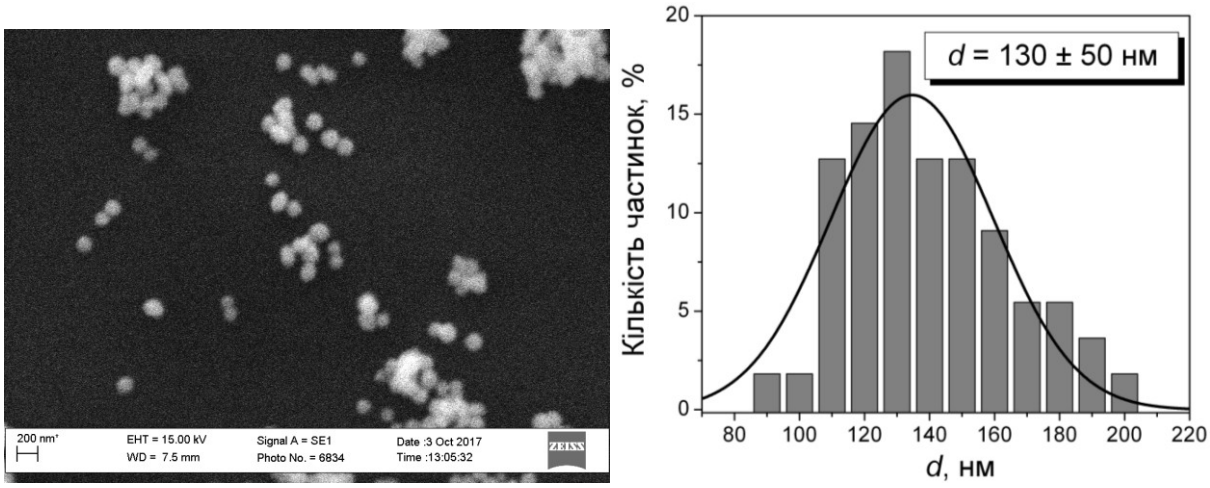


(б)



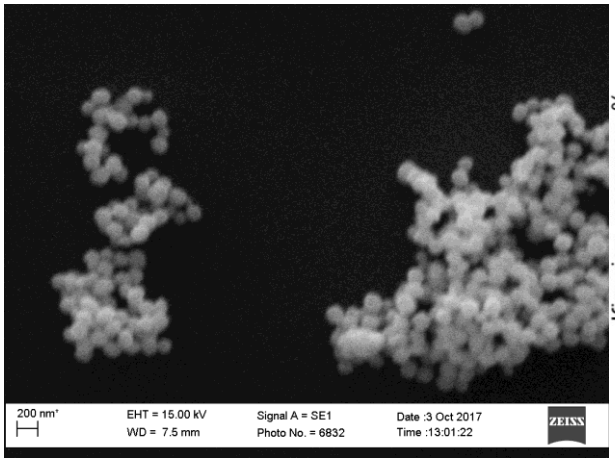
(в)

Рис. Д.7. SEM-зображення (а), розподіл за розмірами (б) та Х-променева дифрактограма NiNPs (в), отриманих при 70 °С за вихідної концентрації $Ni(OH)_2$ 0,555 моль/л, та за вмісту етиленгліколю 78 % об.

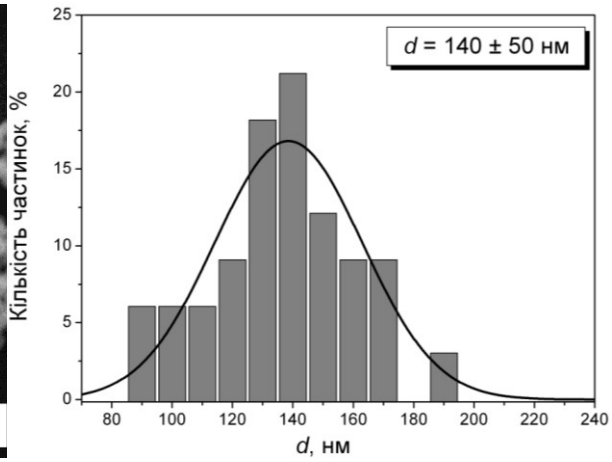


(а) (б)

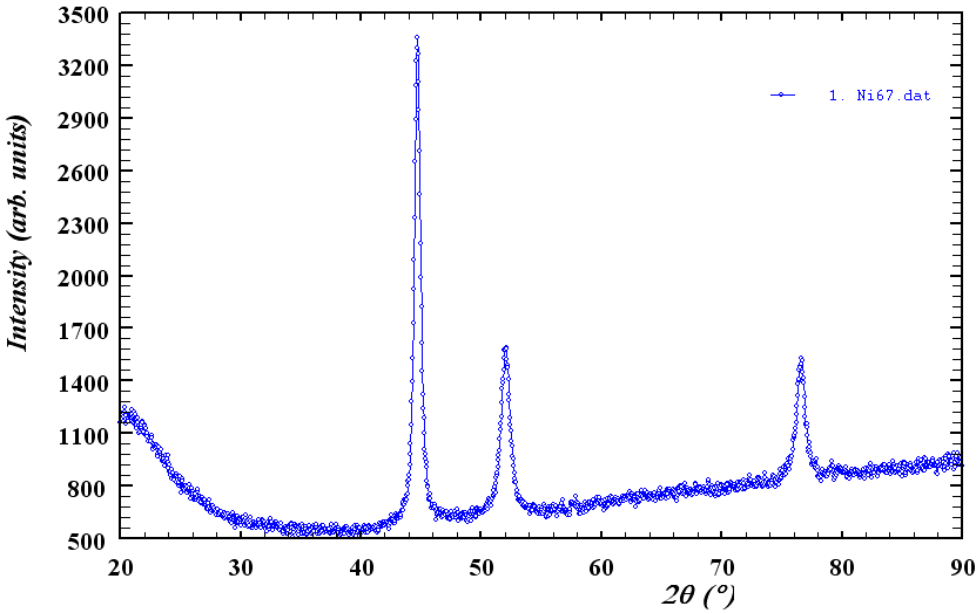
Рис. Д.8. SEM-зображення (а) та розподіл за розмірами NiNPs (б), отриманих при 70 °С за вихідної концентрації $Ni(OH)_2$ 0,555 моль/л, та за вмісту етиленгліколю 44 % об.



(а)

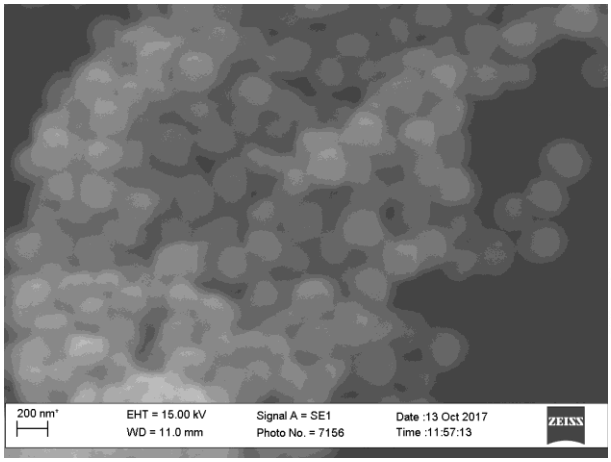


(б)

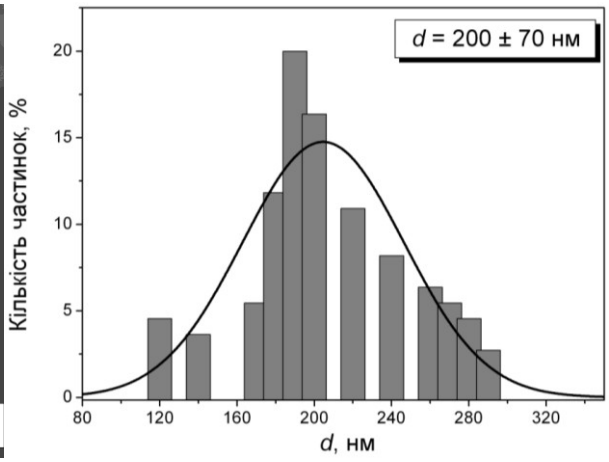


(в)

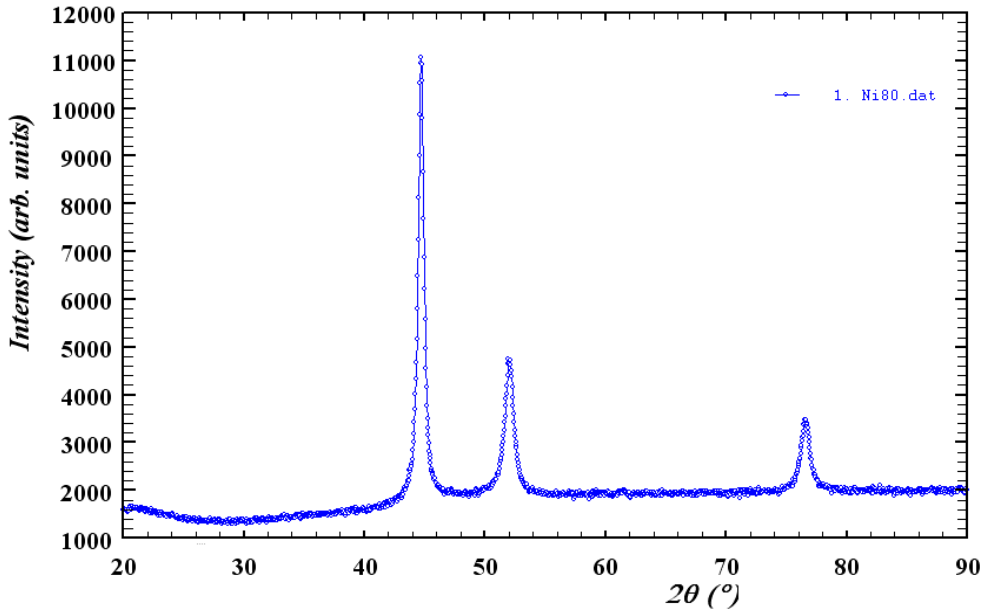
Рис. Д.9. SEM-зображення (а), розподіл за розмірами (б) та Х-променева дифрактограма NiNPs (в), отриманих при 70 °С за вихідної концентрації $Ni(OH)_2$ 0,555 моль/л, та за вмісту етиленгліколю 33 % об.



(а)

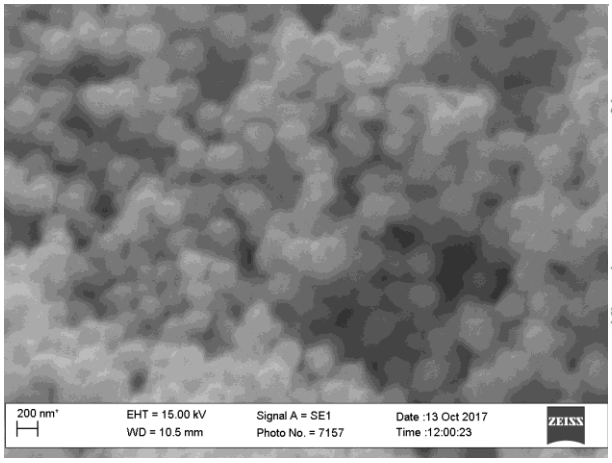


(б)

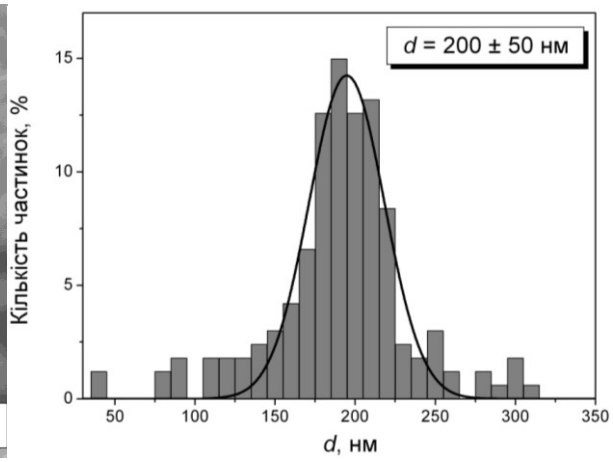


(в)

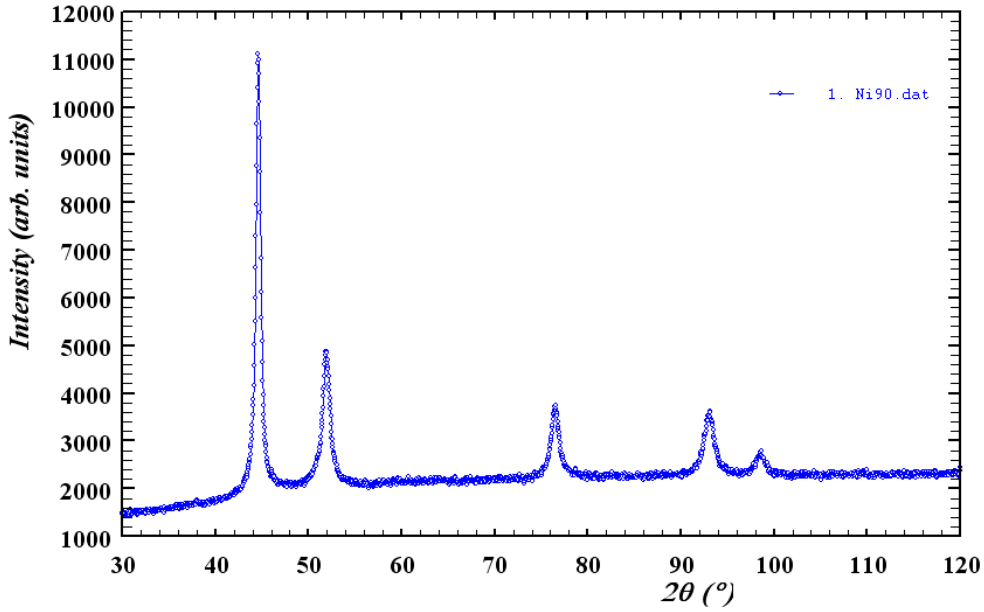
Рис. Д.10. SEM-зображення (а), розподіл за розмірами (б) та Х-променева дифрактограма NiNPs (в), отриманих при 70 °С за вихідної концентрації $Ni(OH)_2$ 0,555 моль/л, та за вмісту етиленгліколю 20 % об.



(а)

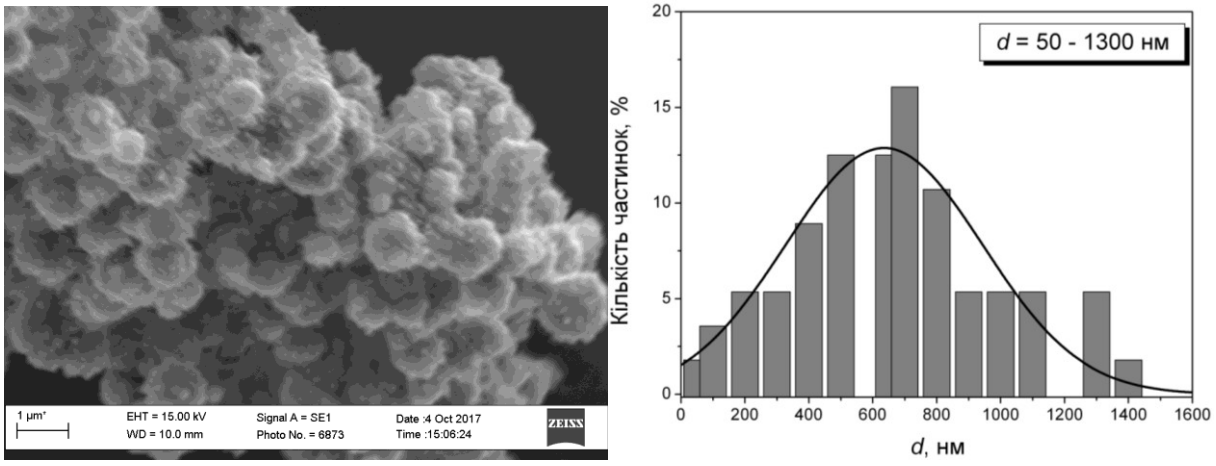


(б)

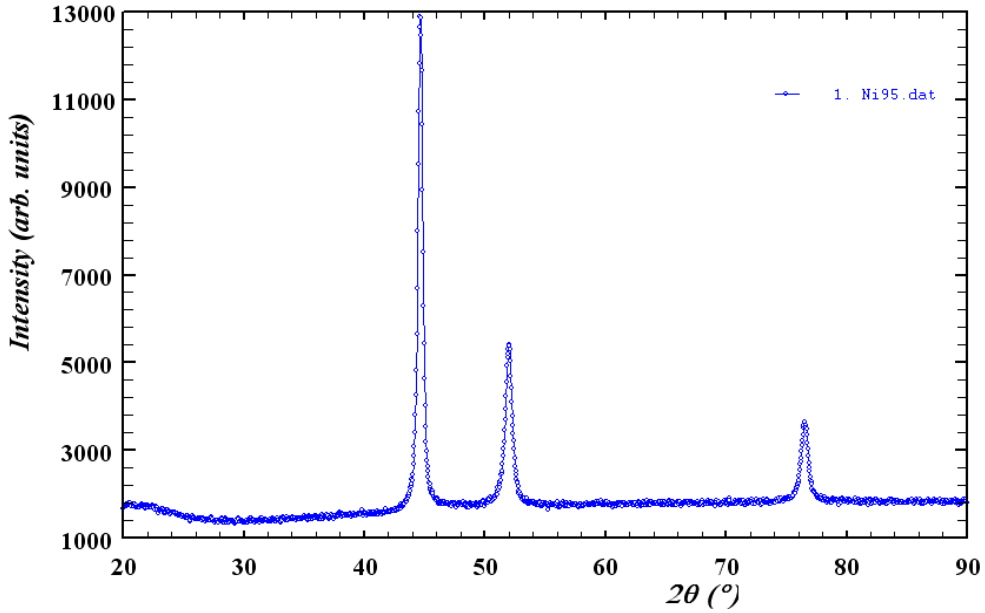


(в)

Рис. Д.11. SEM-зображення (а), розподіл за розмірами (б) та Х-променева дифрактограма NiNPs (в), отриманих при 70 °С за вихідної концентрації $Ni(OH)_2$ 0,555 моль/л, та за вмісту етиленгліколю 10 % об.

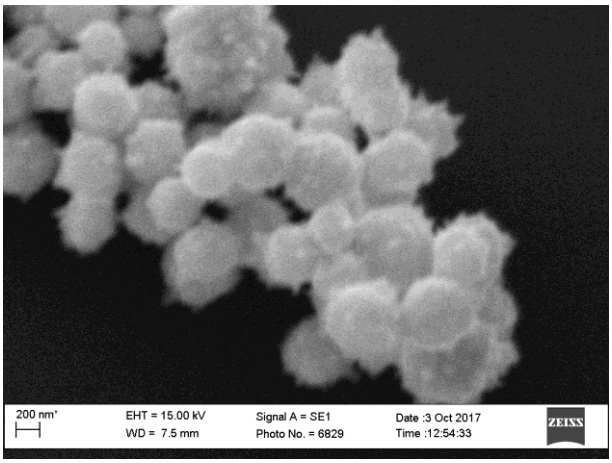


(а) (б)

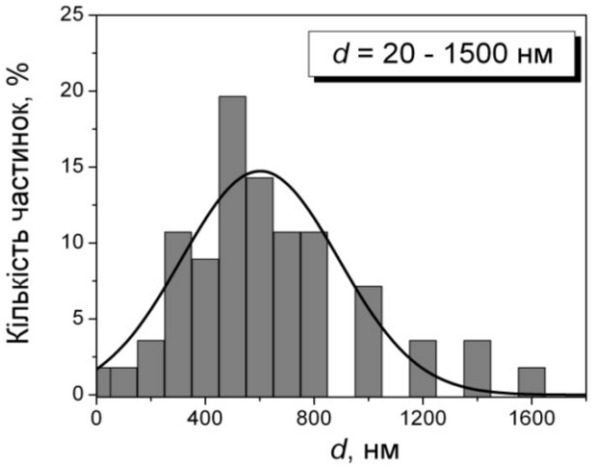


(в)

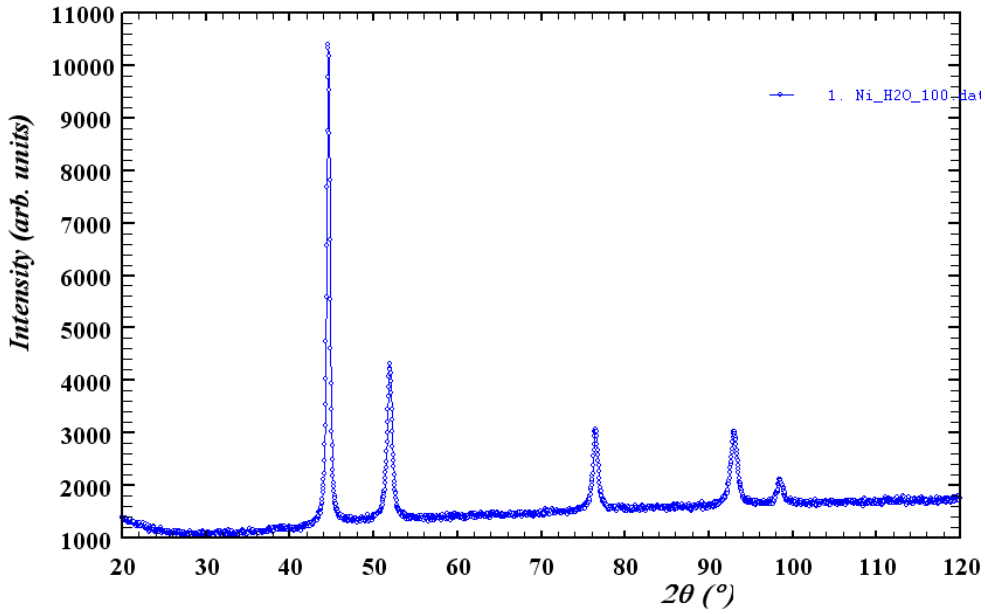
Рис. Д.12. SEM-зображення (а), розподіл за розмірами (б) та Х-променева дифрактограма NiNPs (в), отриманих при 70 °С за вихідної концентрації $Ni(OH)_2$ 0,555 моль/л, та за вмісту етиленгліколю 5 % об.



(а)



(б)



(в)

Рис. Д.13. SEM-зображення (а), розподіл за розмірами (б) та Х-променева дифрактограма NiNPs (в), отриманих при 70 °С за вихідної концентрації $Ni(OH)_2$ 0,555 моль/л, та за вмісту етиленгліколю 0 % об.

Quantachrome® ASiQwin™- Automated Gas Sorption Data Acquisition and Reduction
© 1994-2012, Quantachrome Instruments
version 3.0

Analysis **Report**
Operator: Tsyba N.N. **Date:**Wed Jun 21 23:22:42 2017 **Operator:** Tsyba **Date:**2017/06/22
Sample ID: Ni IV **Filename:** A7621014.RAW

Fitting Comparison continued

P/Po	Fitted Volume [cc/g]	Measured Volume [cc/g]	P/Po	Fitted Volume [cc/g]	Measured Volume [cc/g]
0.663257	6.123	6.167	0.675514	6.13	6.243
0.667451	6.126	6.193	0.679384	6.132	6.267
0.671645	6.128	6.219	0.683254	6.135	6.291

Data Reduction Parameters

Thermal Transpiration: on **Eff. mol. diameter (D):** 3.54 E **Eff. cell stem diam. (d):** 4.0000 mm
t-Method **Calc. method:** de Boer
BJH/DH method **Moving pt. avg.:** 3 **Ignoring P-tags below 0.35 P/Po**
DR method **Affinity coefficient (Я):** 0.3300
DFT method **Calc. Model:** N2 at 77 K on silica (cylindr. pore, NLDFT equilibrium model)
Rel. press. range: 0.0000 - 0.7000 **Moving pt. avg:** 3
Adsorbate **Nitrogen** **Temperature** 77.350K
Molec. Wt.: 28.013 **Cross Section:** 16.200 EI **Liquid Density:** 0.806 g/cc
Critical Temp.: 126.200 K **Critical Press.:** 33.500 atm **SuperCritic. K.:** 1.000
Adsorbent **Oxygen/Zeolite**
DR. Exp (n): 2.000

Volume/Area summary

Surface Area Data

MultiPoint BET	8.698e+00 ml/g
BJH method cumulative adsorption surface area	7.210e+00 ml/g
BJH method cumulative desorption surface area	7.089e+00 ml/g
DH method cumulative adsorption surface area	7.318e+00 ml/g
DH method cumulative desorption surface area	7.206e+00 ml/g
t-method external surface area	8.698e+00 ml/g
DR method micropore area	6.855e+00 ml/g
DFT cumulative surface area	8.325e+00 ml/g

Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Radius less than 1245.33 E at P/Po = 0.992228	6.293e-02 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume	6.206e-02 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume	5.977e-02 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume	5.976e-02 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume	5.768e-02 cc/g
DR method micropore volume	2.442e-03 cc/g
HK method micropore volume	5.414e-03 cc/g
SF method micropore volume	3.284e-03 cc/g
DFT method cumulative pore volume	9.258e-03 cc/g

Pore Size Data

Average pore Radius	1.447e+02 E
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.750e+01 E
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.865e+01 E
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.750e+01 E
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.865e+01 E
DR method micropore Half pore width	1.248e+01 E
DA method pore Radius (Mode)	9.400e+00 E
HK method pore Radius (Mode)	2.158e+00 E
SF method pore Radius (Mode)	4.061e+00 E
DFT pore Radius (Mode)	1.709e+01 E

Рис. Д.14. Аналіз результатів досліджень NiNPs, отриманих за вмісту етиленгліколю 78 % об. за методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту

Quantachrome® ASiQwin™- Automated Gas Sorption Data Acquisition and Reduction
© 1994-2012, Quantachrome Instruments
version 3.0

Analysis **Report**
Operator: **Date:**Wed Jun 21 23:18:40 2017 **Operator:** Tsyba **Date:**2017/06/22
Sample ID: Ni 6 **Filename:** A7621015.RAW

Volume/Area summary

Surface Area Data

MultiPoint BET	7.128e+00 ml/g
BJH method cumulative adsorption surface area	5.925e+00 ml/g
BJH method cumulative desorption surface area	6.286e+00 ml/g
DH method cumulative adsorption surface area	6.010e+00 ml/g
DH method cumulative desorption surface area	6.390e+00 ml/g
t-method external surface area	7.128e+00 ml/g
DR method micropore area	7.301e+00 ml/g
DFT cumulative surface area	6.485e+00 ml/g

Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Radius less than 1233.87 E at P/Po = 0.992155	5.089e-02 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume	5.015e-02 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume	4.952e-02 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume	4.829e-02 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume	4.781e-02 cc/g
DR method micropore volume	2.601e-03 cc/g
HK method micropore volume	4.438e-03 cc/g
SF method micropore volume	2.821e-03 cc/g
DFT method cumulative pore volume	2.533e-02 cc/g

Pore Size Data

Average pore Radius	1.428e+02 E
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.566e+01 E
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.666e+01 E
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.566e+01 E
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.666e+01 E
DR method micropore Half pore width	1.320e+01 E
DA method pore Radius (Mode)	9.400e+00 E
HK method pore Radius (Mode)	2.158e+00 E
SF method pore Radius (Mode)	3.922e+00 E
DFT pore Radius (Mode)	2.364e+01 E

Рис. Д.15. Аналіз результатів досліджень NiNPs, отриманих за вмісту етиленгліколю 56 % об. за методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту

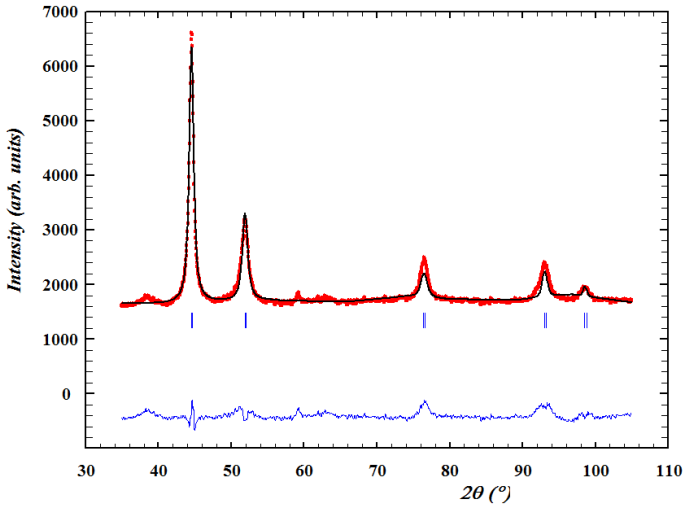


Рис. Д.16. Х-променева дифрактограма NiNPs, отриманих при 70 °С за вихідної концентрації $Ni(OH)_2$ 0,083 моль/л та за вмісту етиленгліколю 20 % об.

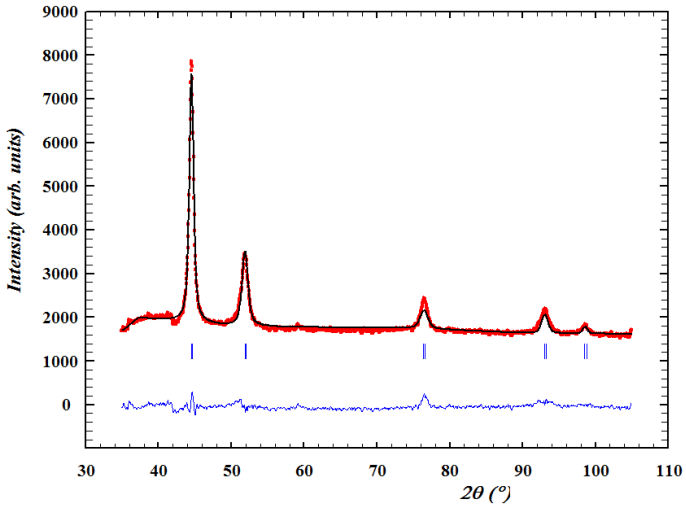


Рис. Д.17. Х-променева дифрактограма NiNPs, отриманих при 70 °С за вихідної концентрації $Ni(OH)_2$ 0,125 моль/л та за вмісту етиленгліколю 20 % об.

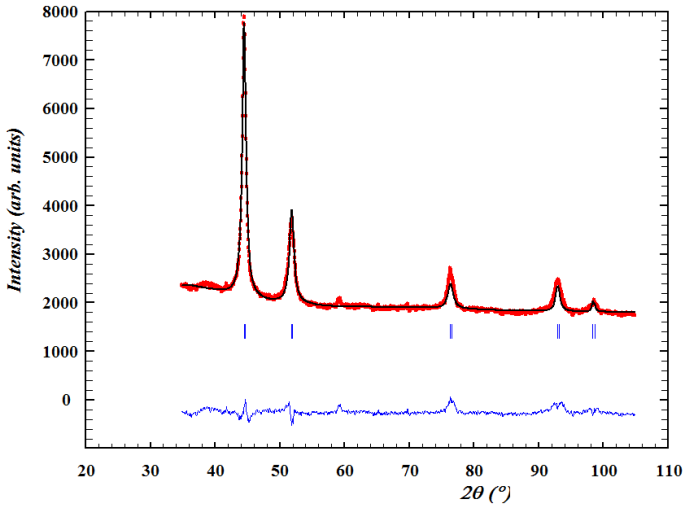


Рис. Д.18. Х-променева дифрактограма NiNPs, отриманих при 70 °С за вихідної концентрації $Ni(OH)_2$ 0,167 моль/л та за вмісту етиленгліколю 20 % об.

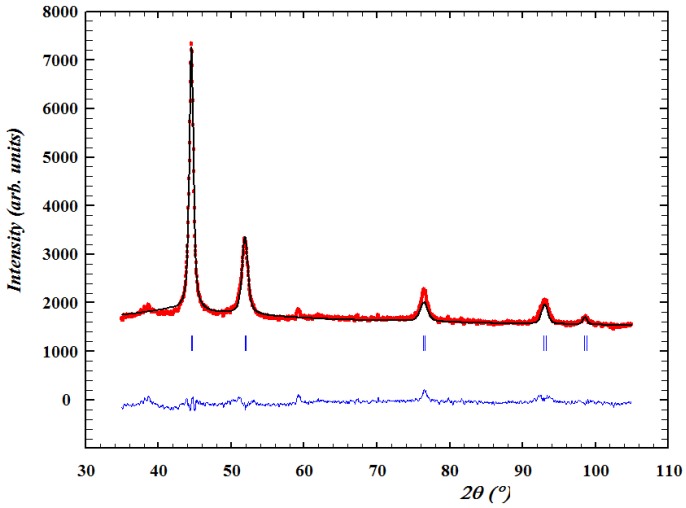


Рис. Д.19. Х-променева дифрактограма NiNPs, отриманих при 70 °С за вихідної концентрації $Ni(OH)_2$ 0,208 моль/л та за вмісту етиленгліколю 20 % об.

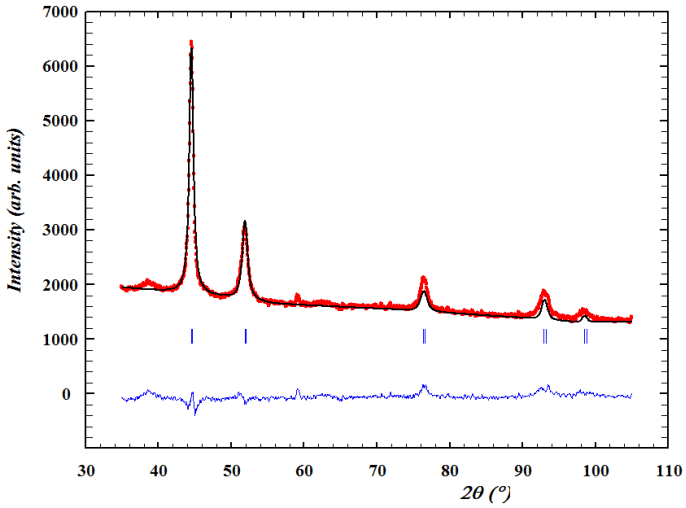


Рис. Д.20. Х-променева дифрактограма NiNPs, отриманих при 70 °С за вихідної концентрації $Ni(OH)_2$ 0,25 моль/л та за вмісту етиленгліколю 20 % об.

Таблиця Д.1

Кристалографічні параметри NiNPs, отриманих за різних вихідних концентрацій Ni^{2+}

$C(Ni^{2+})$, моль/л	Параметр комірки, Å	Об'єм комірки, $Å^3$	Густина кристалу, г/$см^3$	L, нм
0.083	3.5228	43.718	8.919	11.9
0.125	3.5229	43.722	8.918	12.4
0.167	3.523	43.726	8.916	12.8
0.208	3.5233	43.737	8.915	13.1
0.25	3.5237	43.752	8.919	13.3

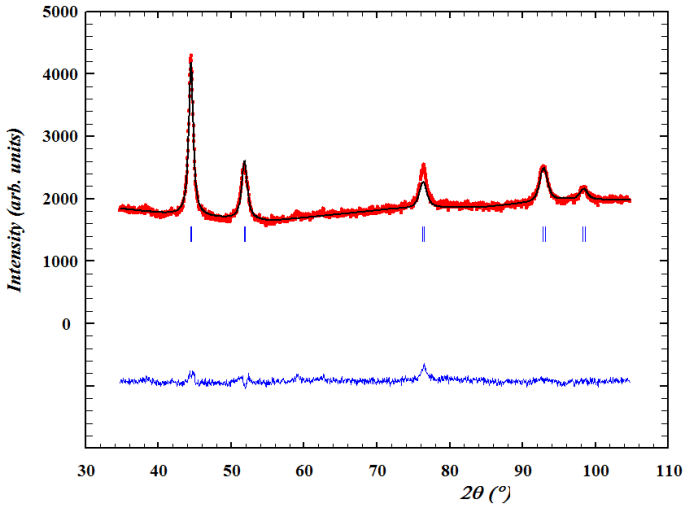


Рис. Д.21. Х-променева дифрактограма NiNPs, отриманих при 60 °С за вихідної концентрації $Ni(OH)_2$ 0,166 моль/л та за вмісту етиленгліколю 20 % об.

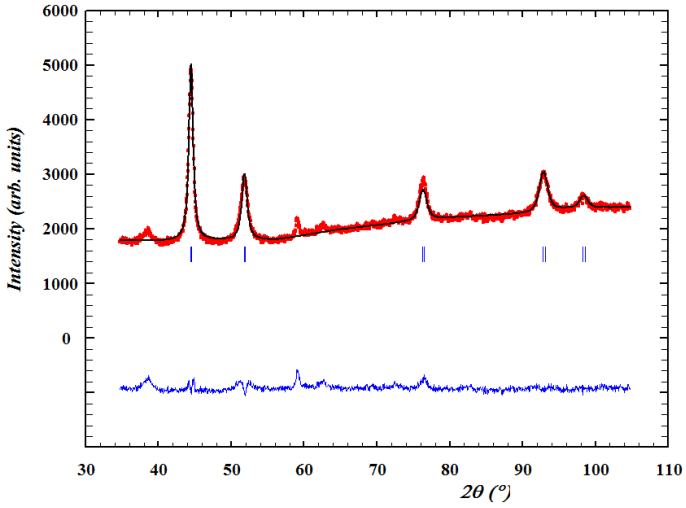


Рис. Д.22. Х-променева дифрактограма NiNPs, отриманих при 80 °С за вихідної концентрації $Ni(OH)_2$ 0,166 моль/л та за вмісту етиленгліколю 20 % об.

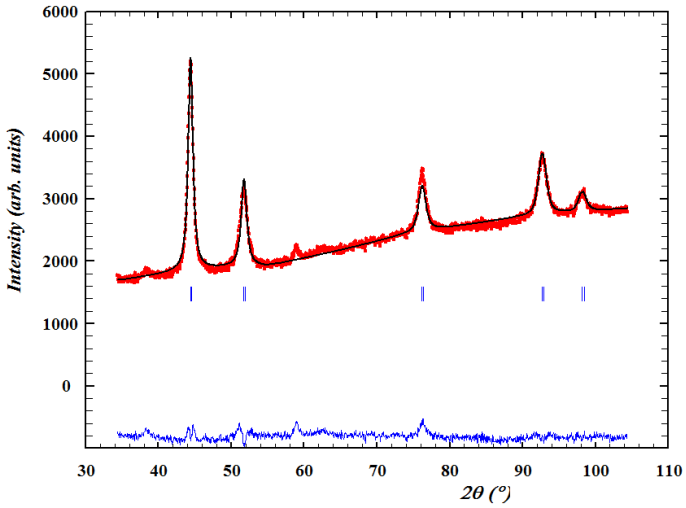


Рис. Д.23. Х-променева дифрактограма NiNPs, отриманих при 85 °С за вихідної концентрації $Ni(OH)_2$ 0,166 моль/л та за вмісту етиленгліколю 20 % об.

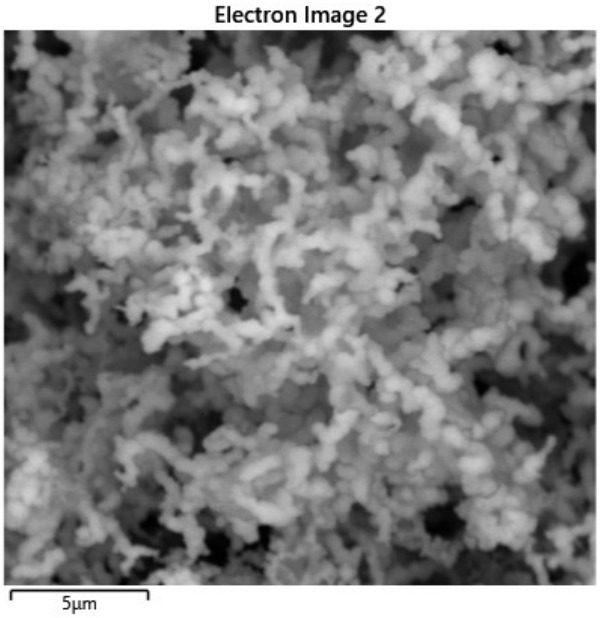
Таблиця Д.2

Кристалографічні параметри NiNPs, отриманих за різних температур

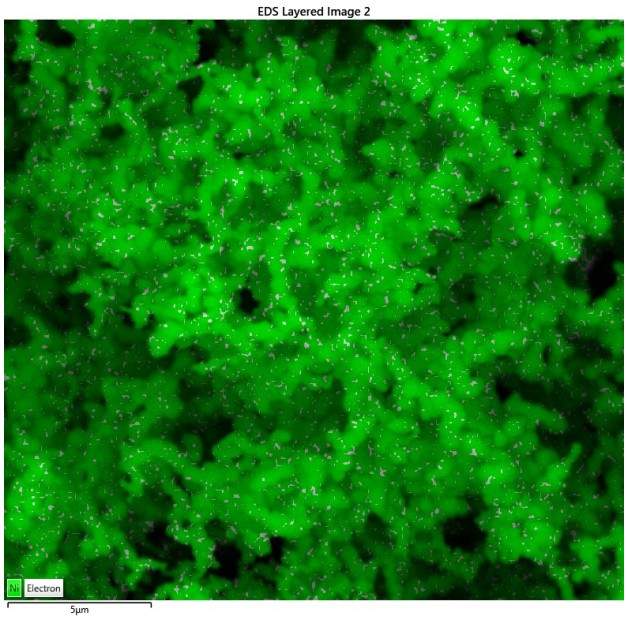
t, °C	Параметр комірки, Å	Об'єм комірки, $Å^3$	Густина кристалу, г/$см^3$	L, нм
60	3.527	43.894	8.881	12,3
70	3.523	43.726	8.916	12,8
80	3.528	43.901	8.883	12,9
85	3.533	44.090	8.847	11,7

ДОДАТОК Е

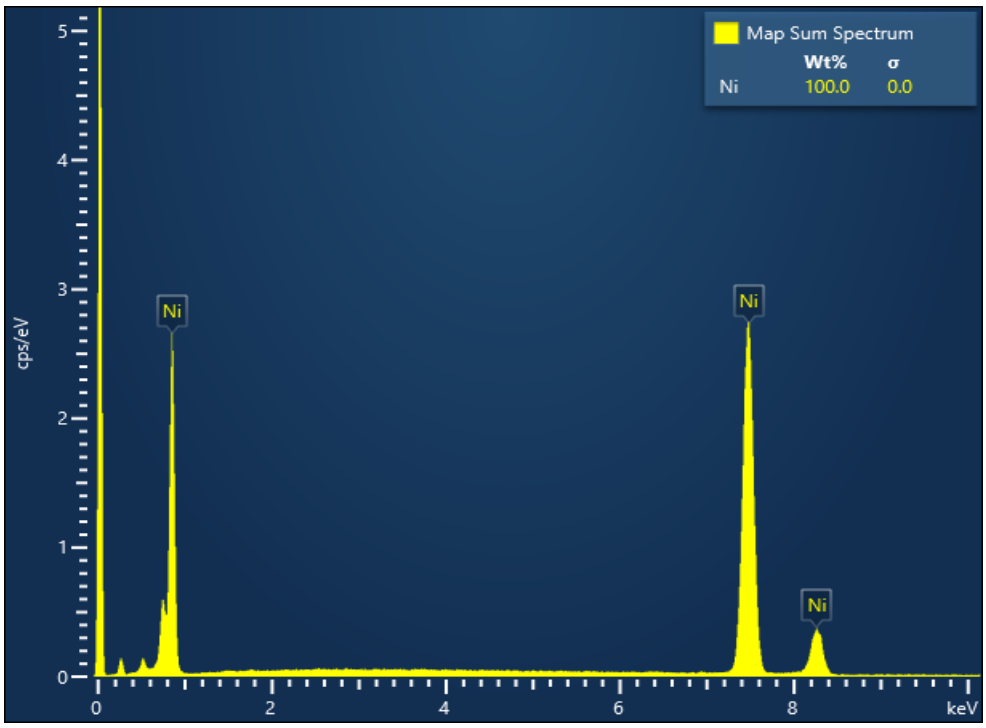
Елементний аналіз біметалевих Ni-Co-NPs



(а)

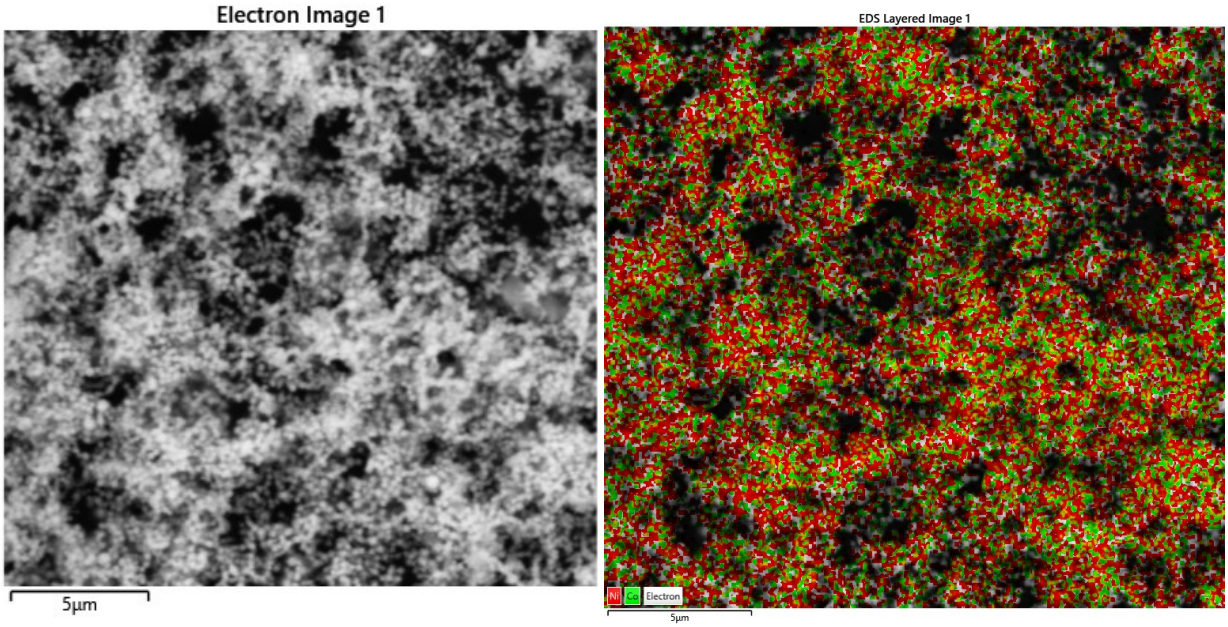


(б)

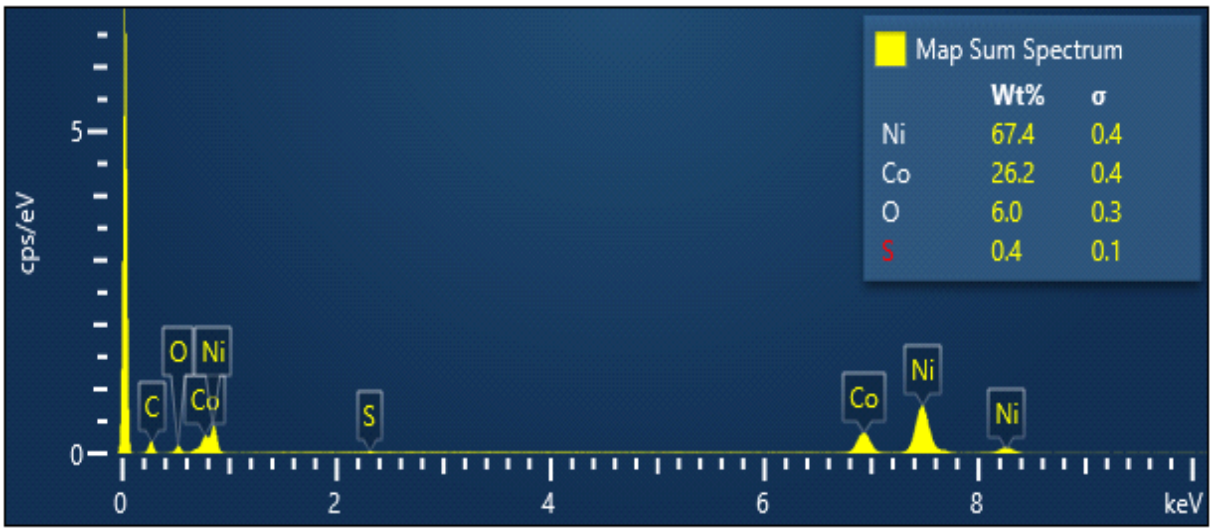


(в)

Рис. Е.1. SEM-зображення (а), карта елементів (б) та ED-спектр (в) Ni_{100}

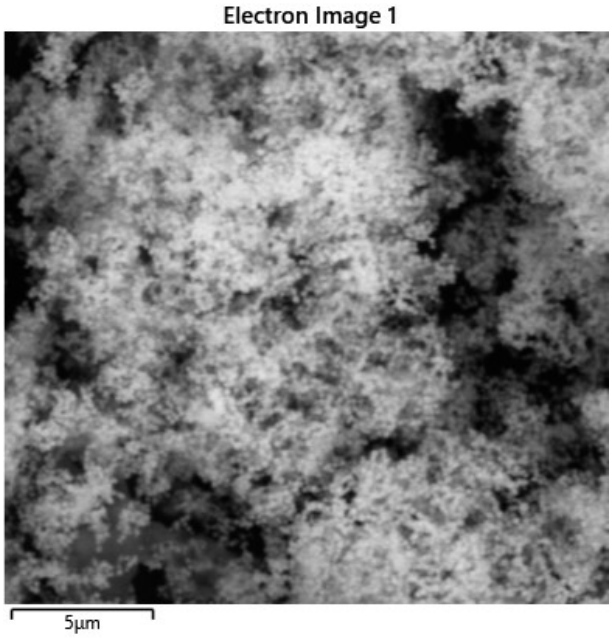


(а) (б)

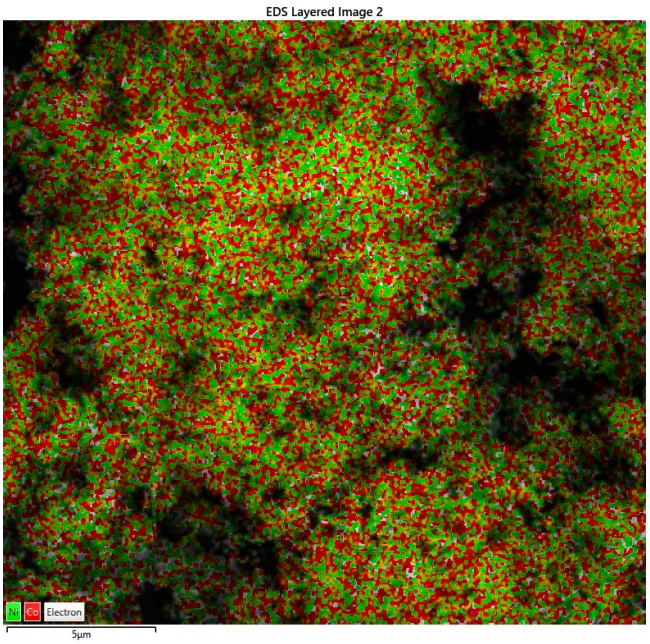


(в)

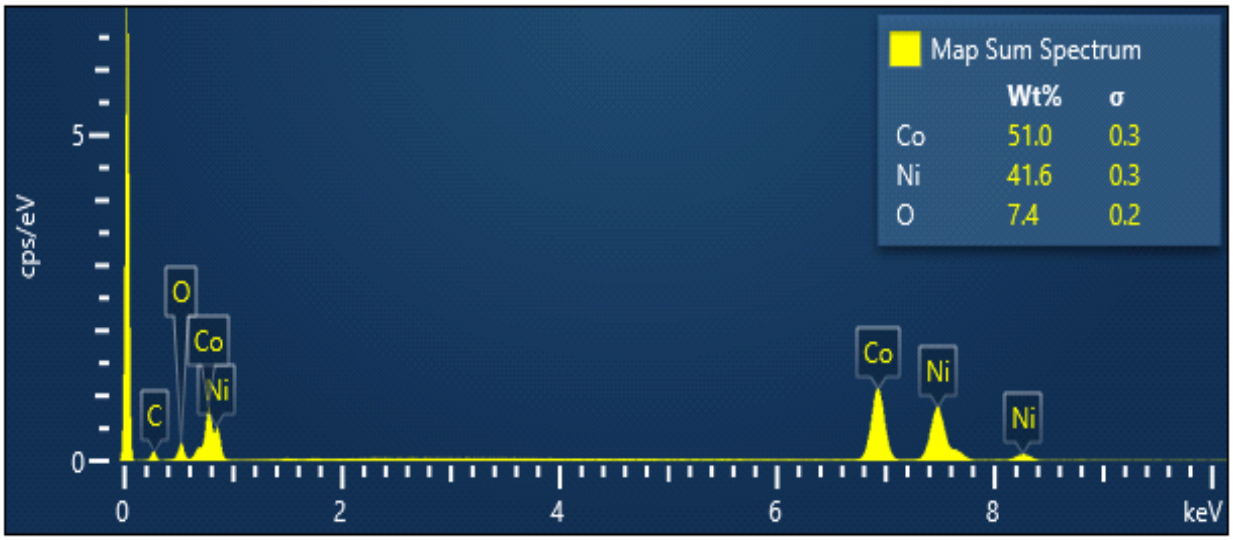
Рис. Е.2. SEM-зображення (а), карта елементів (б) та ED-спектр (в) $Ni_{75}Co_{25}$



(а)

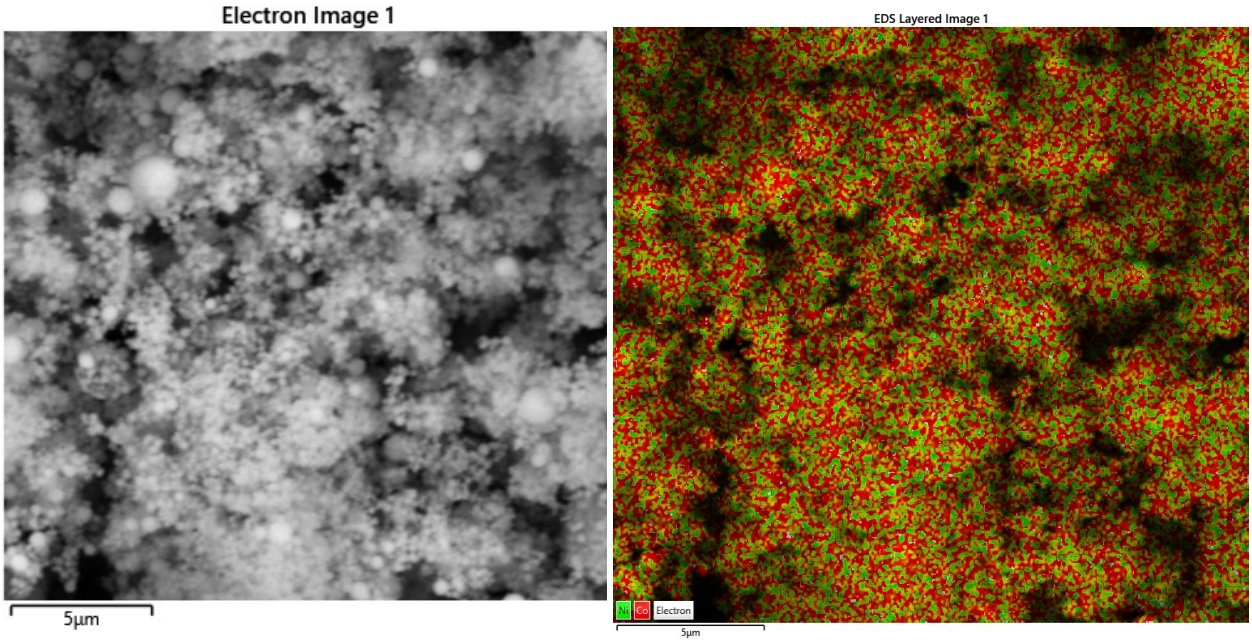


(б)

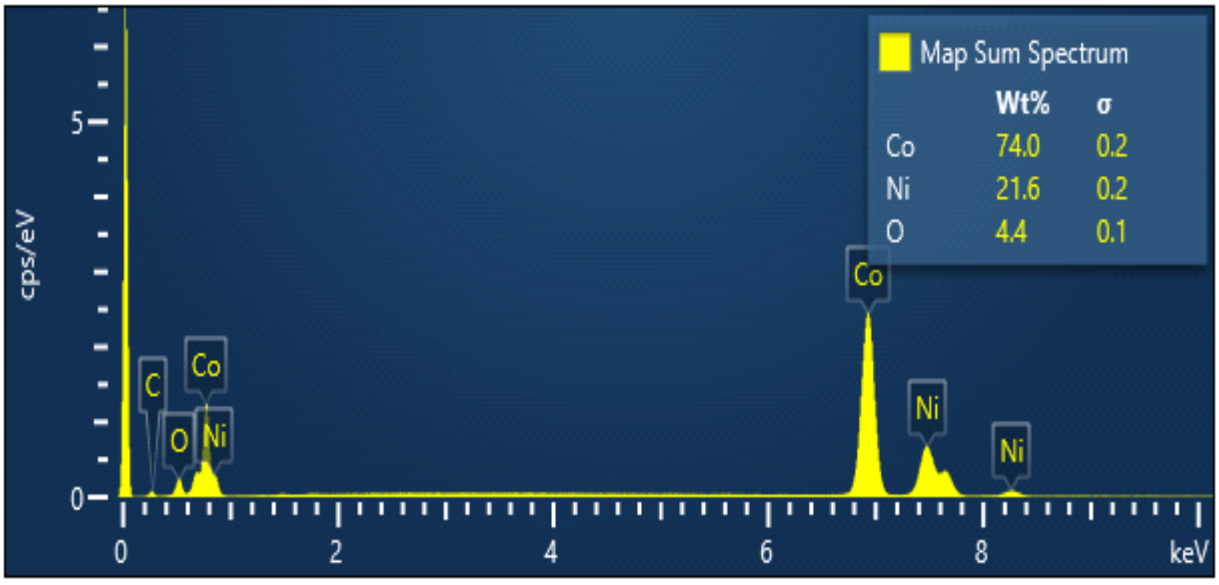


(в)

Рис. Е.3. SEM-зображення (а), карта елементів (б) та ED-спектр (в) $Ni_{50}Co_{50}$



(а) (б)



(в)

Рис. Е.4. SEM-зображення (а), карта елементів (б) та ED-спектр (в) $Ni_{25}Co_{75}$

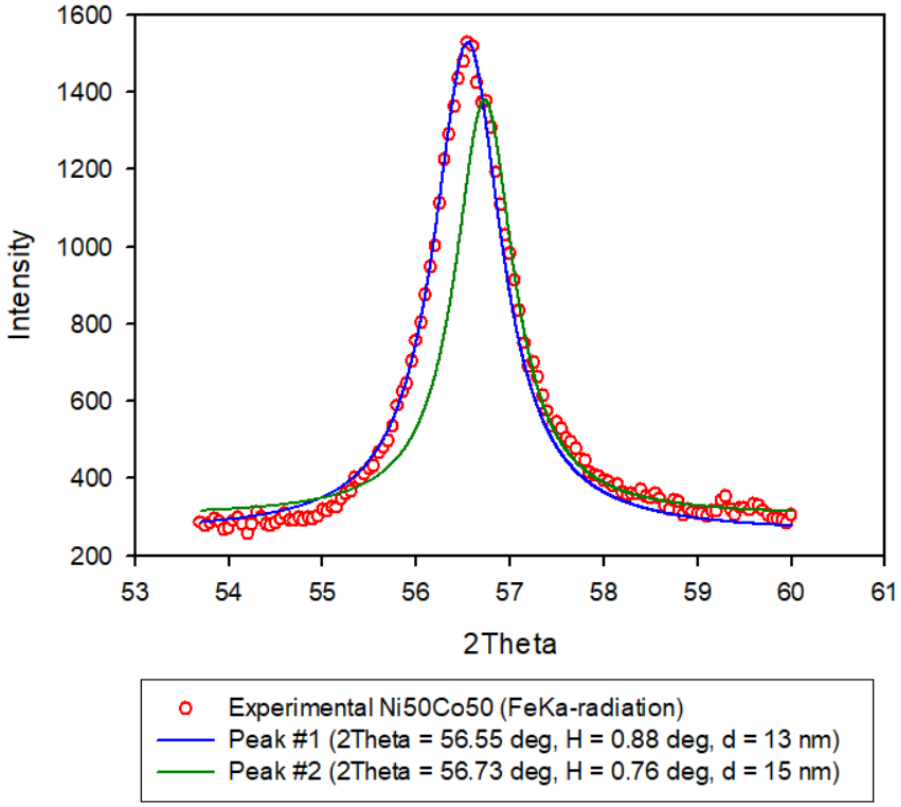


Рис. Е.5. Х-променева дифрактограма $Ni_{50}Co_{50}$-NPs

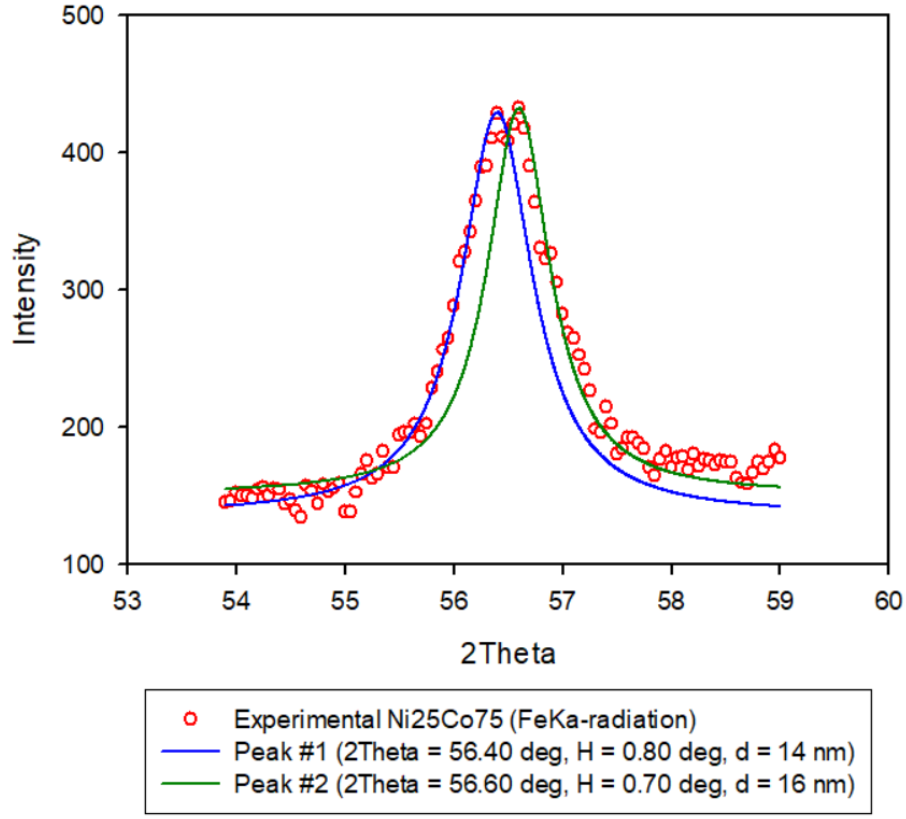
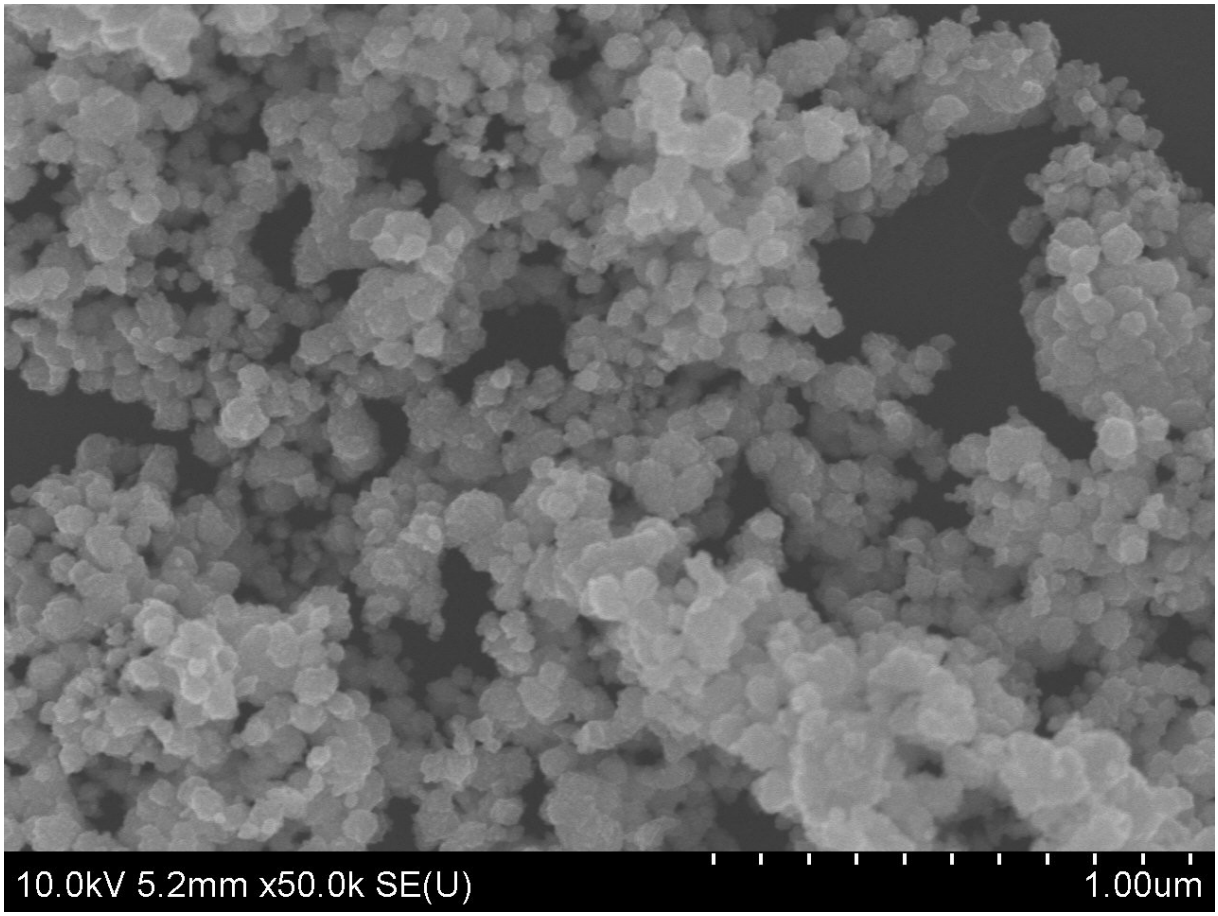


Рис. Е.6. Х-променева дифрактограма $Ni_{25}Co_{75}$-NPs

ДОДАТОК Ж

Властивості біметалевих Ni-Cu-NPs



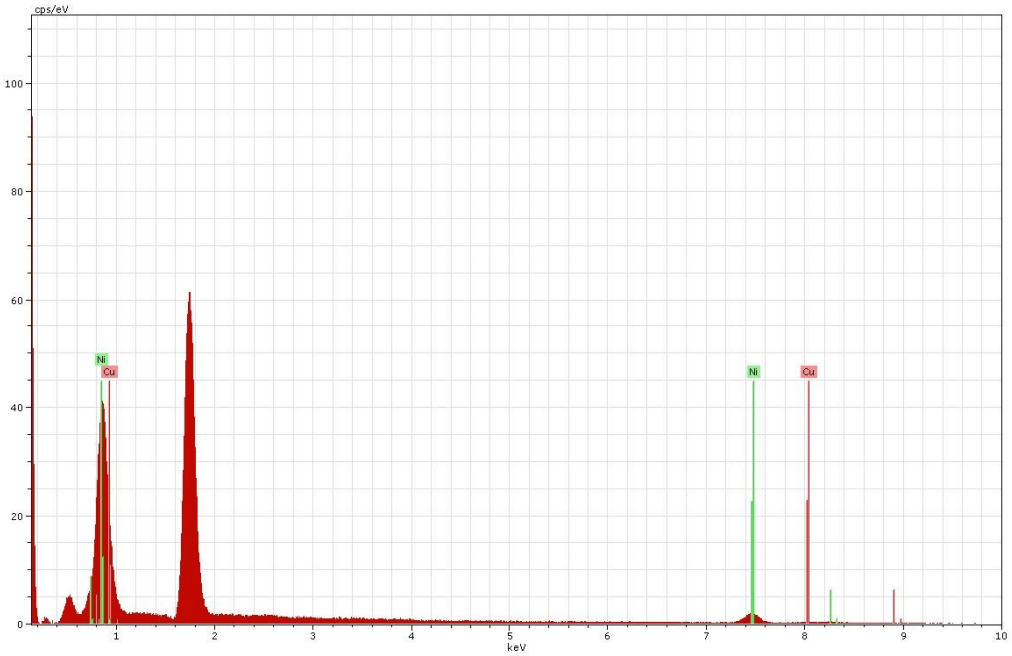
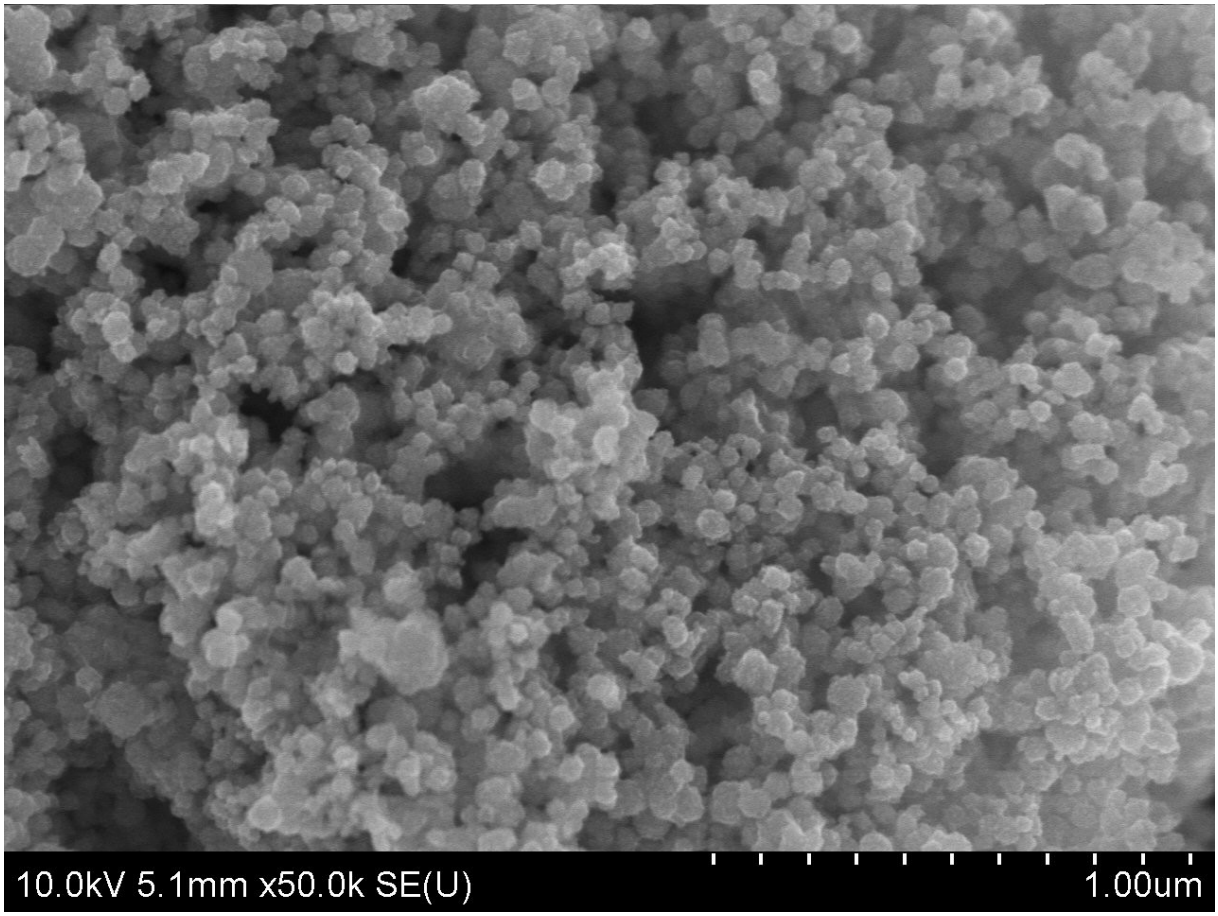


Рис. Ж.1. SEM-зображення та ED-спектр $Ni_{80}Cu_{20}$-NPs



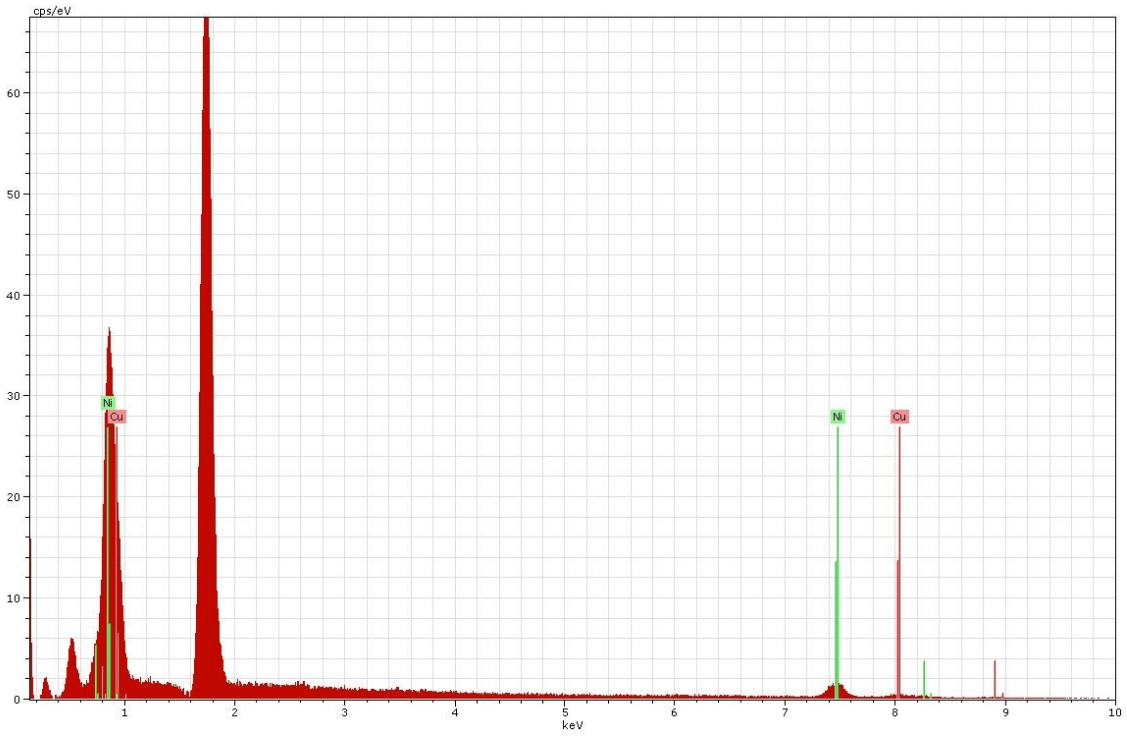
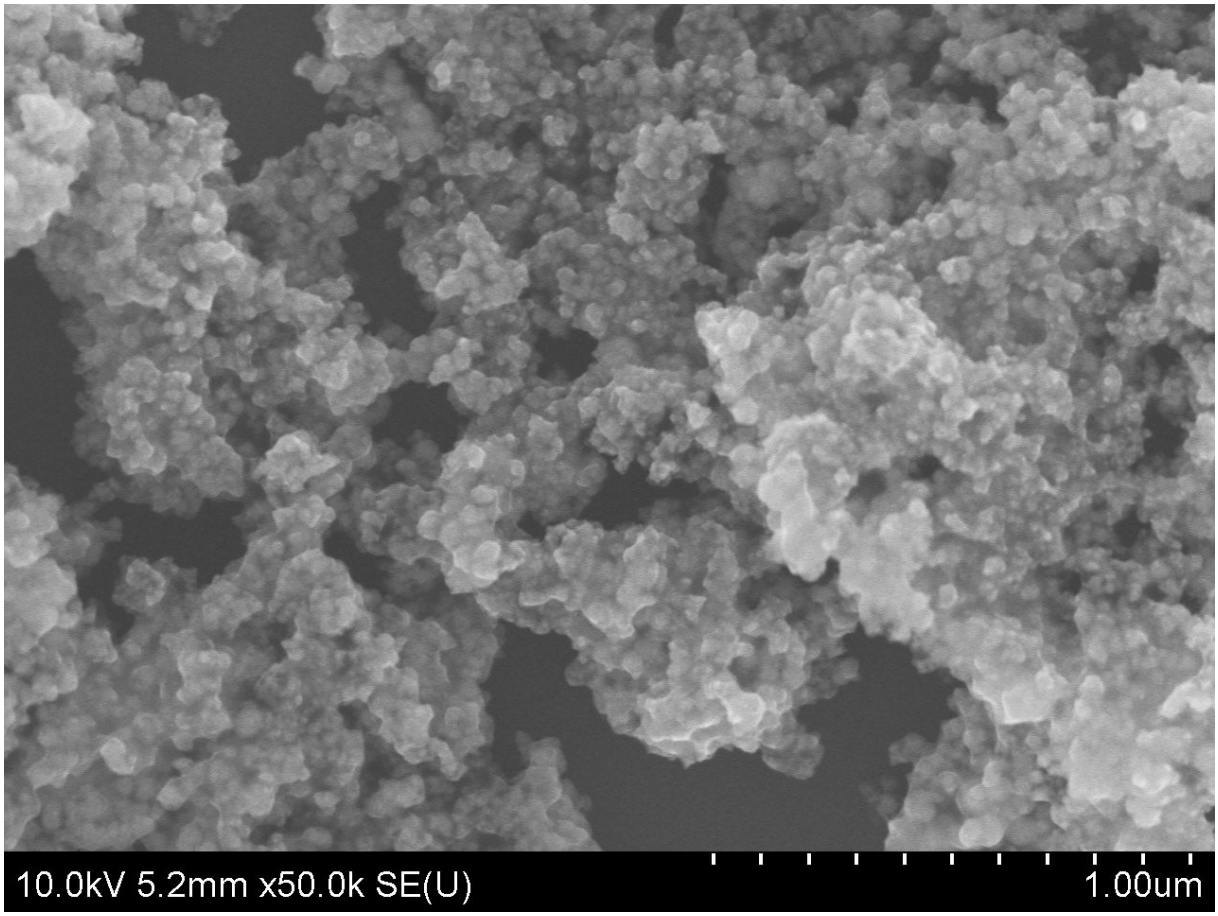


Рис. Ж.2. SEM-зображення та ED-спектр $Ni_{75}Cu_{25}$-NPs



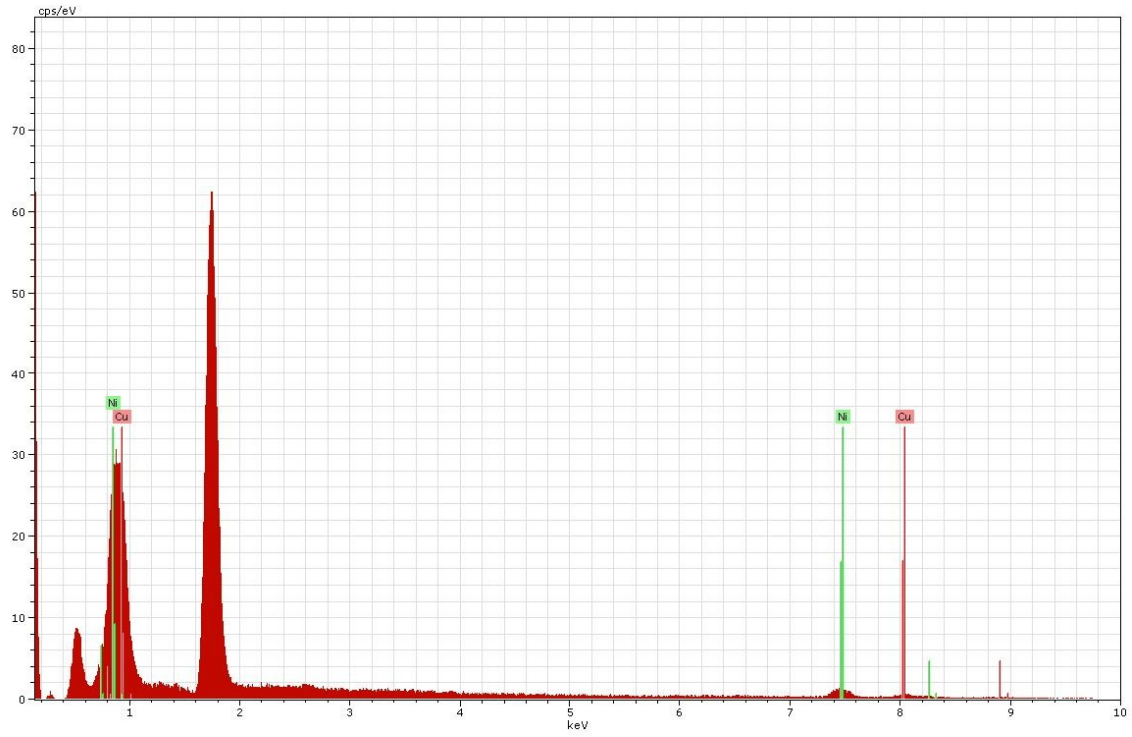


Рис. Ж.3. SEM-зображення та ED-спектр $Ni_{50}Cu_{50}$-NPs

Quantachrome® ASiQwin™- Automated Gas Sorption Data Acquisition and Reduction
© 1994-2012, Quantachrome Instruments
version 3.0

Analysis **Report**

Operator: Tsyba N.N **Date:**Thu Jun 22 00:42:58 2017 **Operator:** Tsyba **Date:**2017/06/22
Sample ID: Ni4Cu **Filename:** A7621016.RAW

Volume/Area summary

Surface Area Data

MultiPoint BET	1.586e+01 ml/g
BJH method cumulative adsorption surface area	1.343e+01 ml/g
BJH method cumulative desorption surface area	1.444e+01 ml/g
DH method cumulative adsorption surface area	1.357e+01 ml/g
DH method cumulative desorption surface area	1.460e+01 ml/g
t-method external surface area	1.586e+01 ml/g
DR method micropore area	1.281e+01 ml/g
DFT cumulative surface area	1.489e+01 ml/g

Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Radius less than 1234.18 E at P/Po = 0.992157	2.045e-01 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume	2.032e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume	2.022e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume	1.953e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume	1.949e-01 cc/g
DR method micropore volume	4.563e-03 cc/g
HK method micropore volume	9.793e-03 cc/g
SF method micropore volume	6.454e-03 cc/g
DFT method cumulative pore volume	8.911e-02 cc/g

Pore Size Data

Average pore Radius	2.580e+02 E
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.748e+01 E
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.872e+01 E
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.748e+01 E
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.872e+01 E
DR method micropore Half pore width	9.500e+00 E
DA method pore Radius (Mode)	9.000e+00 E
HK method pore Radius (Mode)	2.158e+00 E
SF method pore Radius (Mode)	2.261e+00 E
DFT pore Radius (Mode)	2.705e+02 E

Рис. Ж.4. Аналіз результатів досліджень $Ni_{80}Cu_{20}$-NPs за методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту

Quantachrome® ASiQwin™- Automated Gas Sorption Data Acquisition and Reduction
© 1994-2012, Quantachrome Instruments
version 3.0

Analysis **Report**

Operator: Tsyba N.N **Date:**Wed Jun 21 03:03:33 2017 **Operator:** Tsyba **Date:**2017/06/22
Sample ID: Ni3Su **Filename:** A7620016.RAW

Volume/Area summary

Surface Area Data

MultiPoint BET	2.376e+01 ml/g
BJH method cumulative adsorption surface area	2.345e+01 ml/g
BJH method cumulative desorption surface area	2.586e+01 ml/g
DH method cumulative adsorption surface area	2.370e+01 ml/g
DH method cumulative desorption surface area	2.620e+01 ml/g
t-method external surface area	2.376e+01 ml/g
DR method micropore area	2.644e+01 ml/g
DFT cumulative surface area	2.355e+01 ml/g

Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Diameter less than 2582.05 E at P/Po = 0.992506	2.937e-01 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume	2.929e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume	2.923e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume	2.817e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume	2.820e-01 cc/g
DR method micropore volume	9.420e-03 cc/g
HK method micropore volume	9.064e-03 cc/g
SF method micropore volume	5.664e-03 cc/g
DFT method cumulative pore volume	1.407e-01 cc/g

Pore Size Data

Average pore Diameter	4.946e+02 E
BJH method adsorption pore Diameter (Mode Dv(d))	3.121e+01 E
BJH method desorption pore Diameter (Mode Dv(d))	3.768e+01 E
DH method adsorption pore Diameter (Mode Dv(d))	3.121e+01 E
DH method desorption pore Diameter (Mode Dv(d))	3.768e+01 E
DR method micropore Pore width	2.471e+01 E
DA method pore Diameter (Mode)	1.860e+01 E
HK method pore Diameter (Mode)	7.775e+00 E
SF method pore Diameter (Mode)	3.508e+00 E
DFT pore Diameter (Mode)	5.682e+01 E

Рис. Ж.5. Аналіз результатів досліджень $Ni_{75}Cu_{25}$-NPs за методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту

ДОДАТОК И

Властивості нанопорошків,
використаних для досліджень водень-сорбційних властивостей нікелю

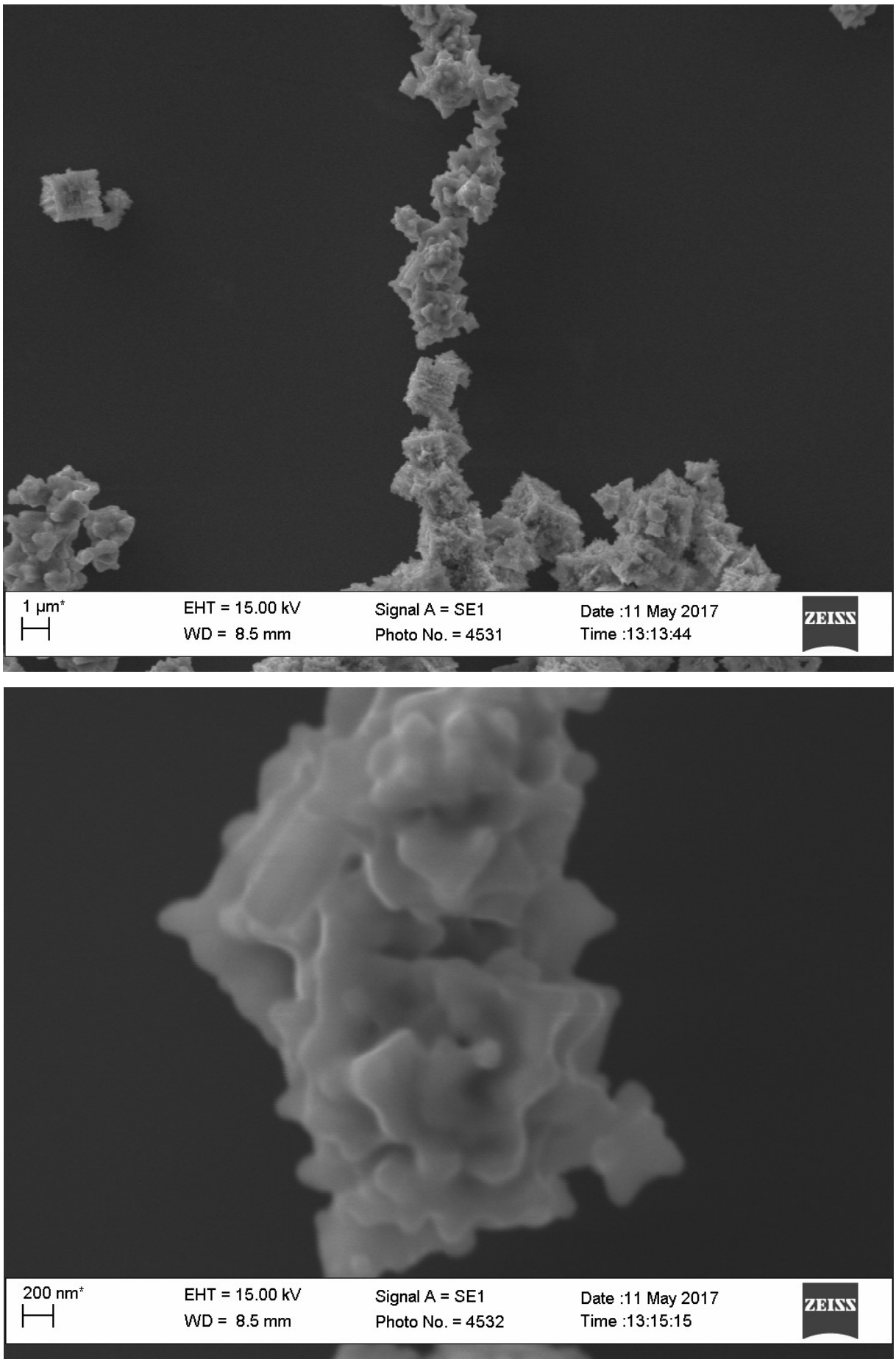


Рис. И.1. SEM-зображення карбонільного нікелю (Ni-CO)

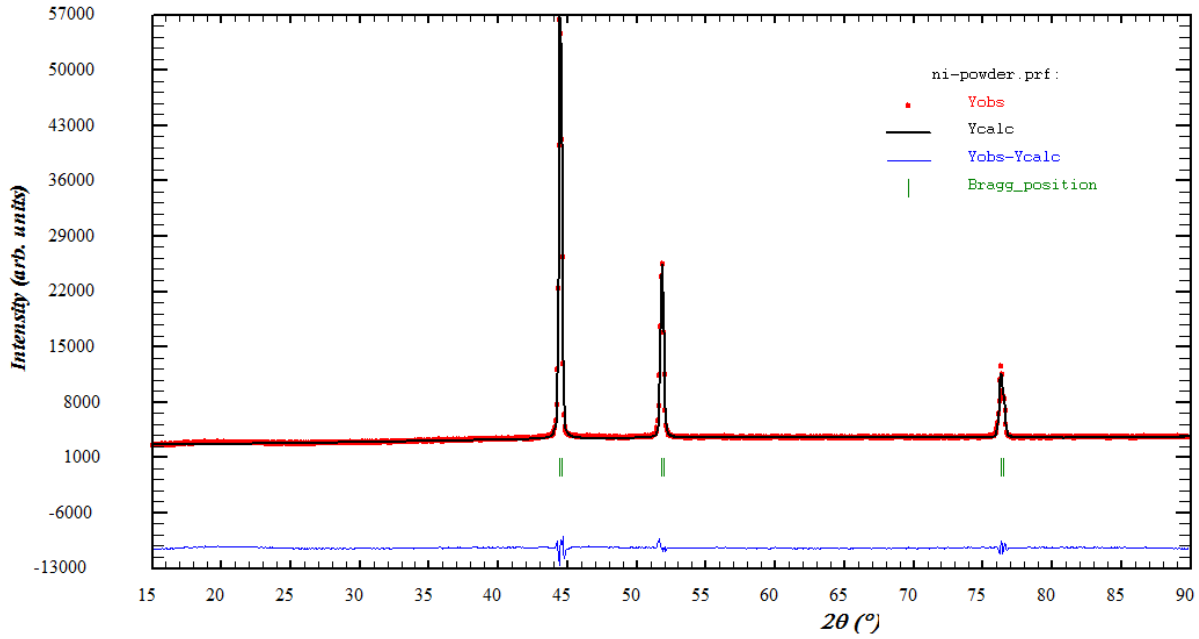


Рис. И.2. X-променева дифрактограма карбонільного нікелю (Ni-CO).

Розраховане за рівнянням Шерера значення розміру кристаліту становить L = 190 нм

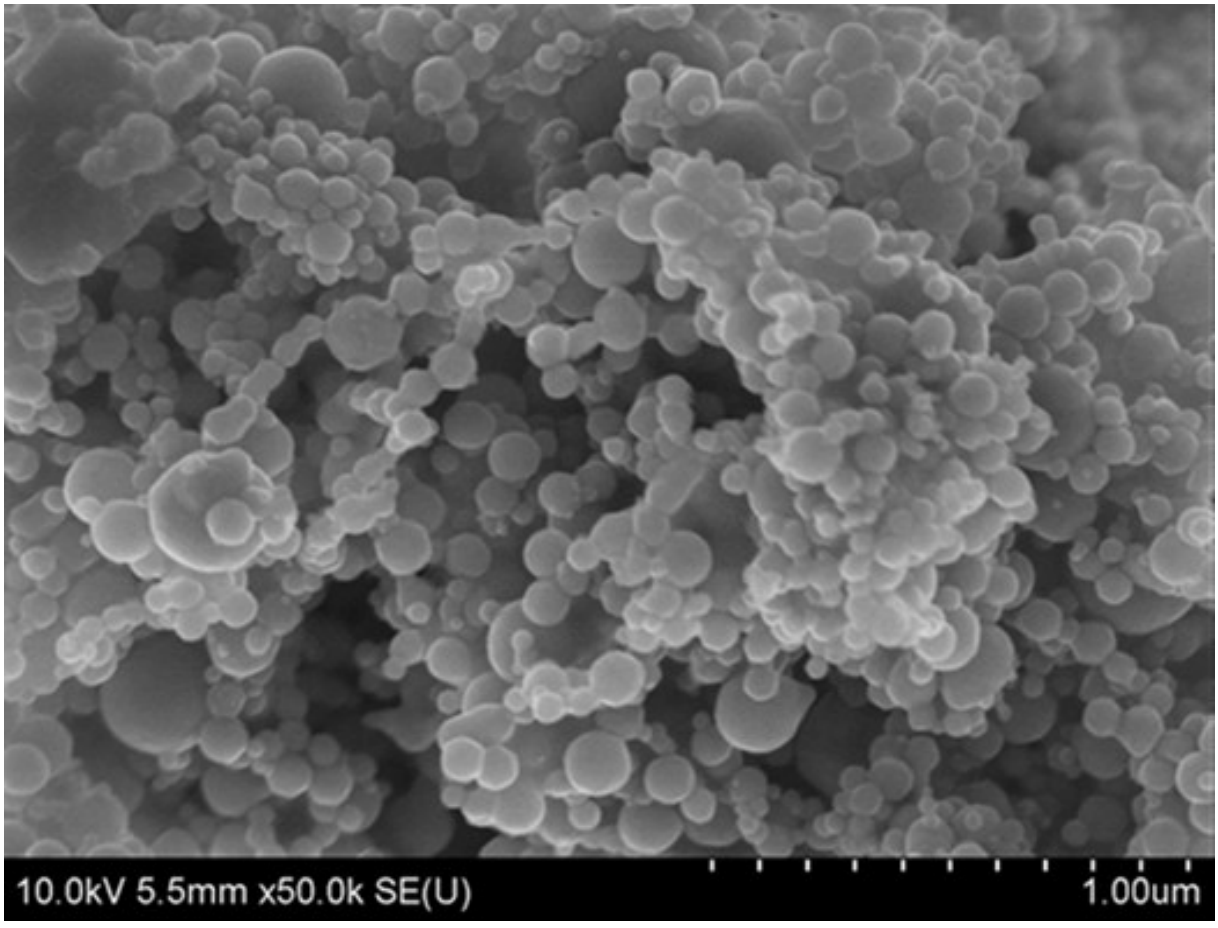


Рис. И.3. SEM-зображення нікелю з розміром частинок 90 нм (Ni-90)

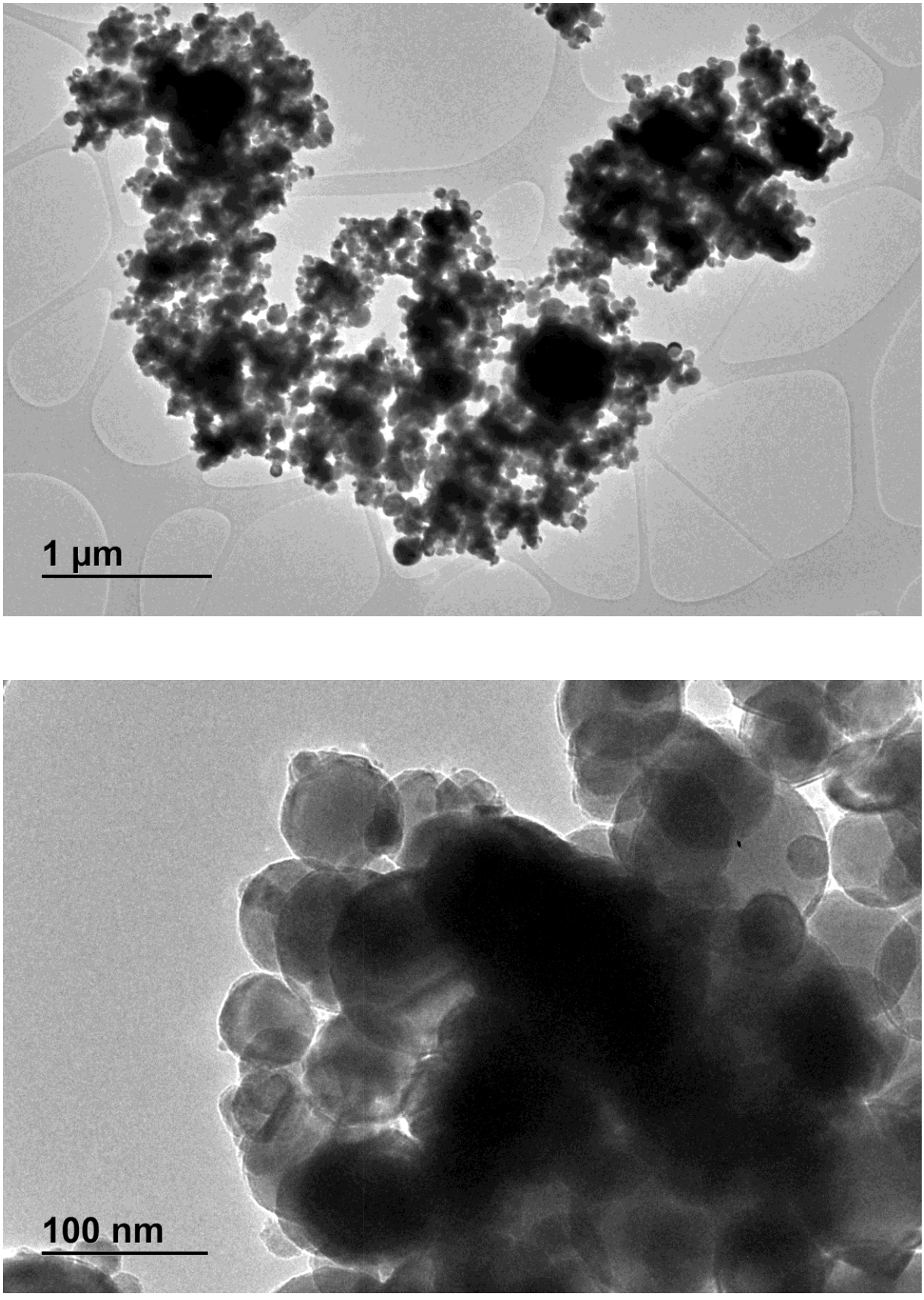


Рис. И.4. ТЕМ-зображення Ni-90

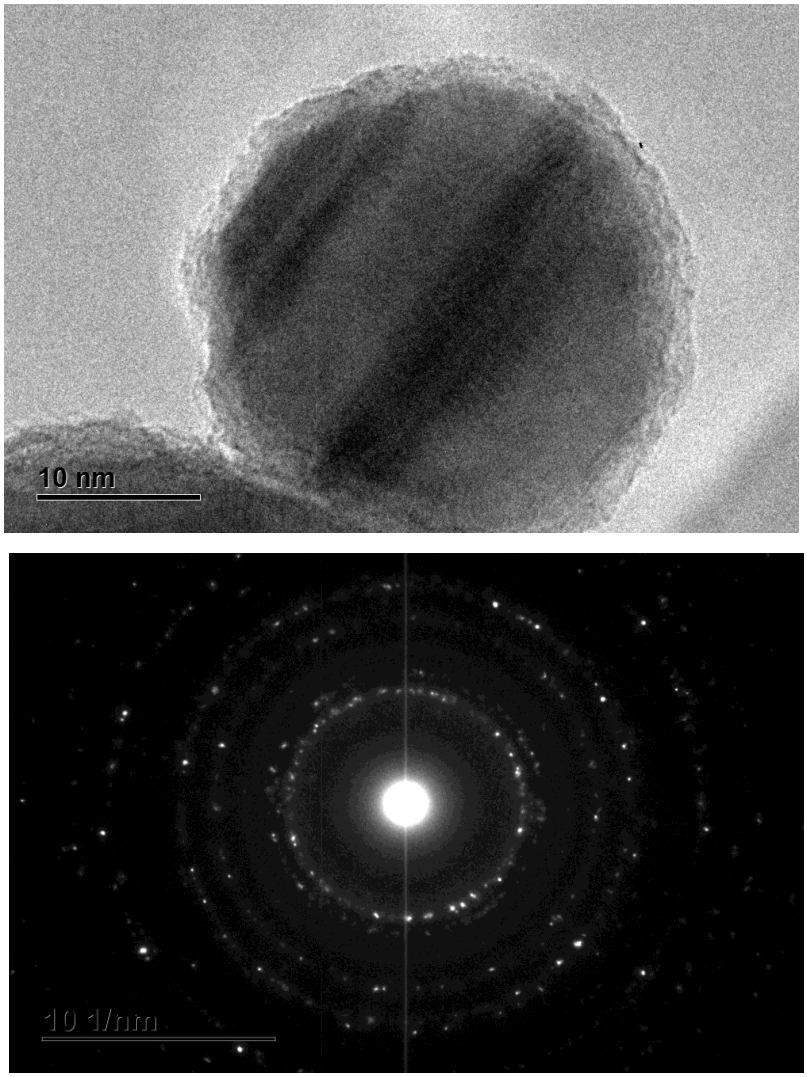


Рис. И.5. ТЕМ-зображення і картина мікродифракції електронів, отримана з індивідуальної частинки нанопорошку Ni-90

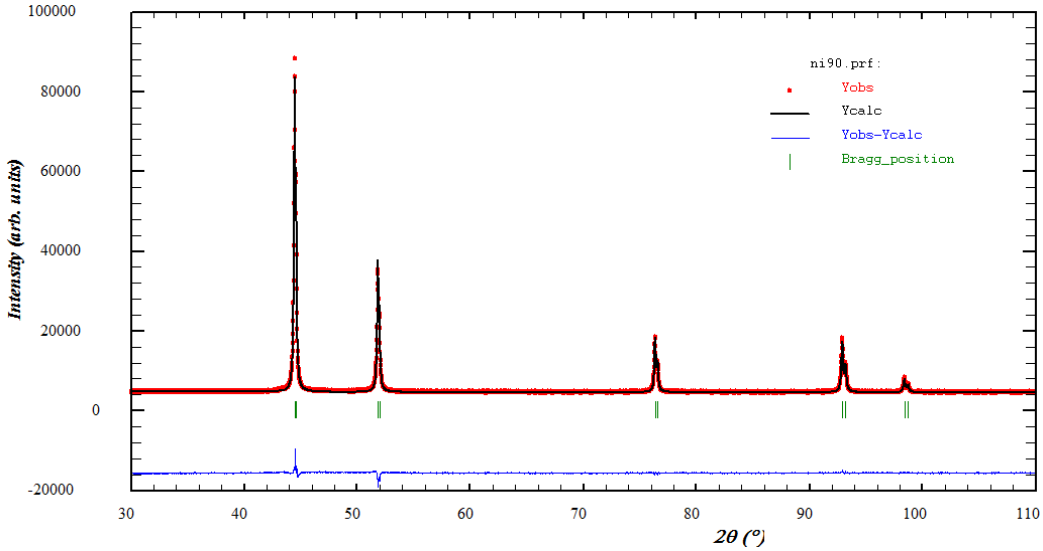


Рис. И.6. Х-променева дифрактограма Ni-90. Розраховане за рівнянням Шерера значення розміру кристаліту становить L = 97 нм

Quantachrome® ASiQwin™- Automated Gas Sorption Data Acquisition and Reduction
© 1994-2012, Quantachrome Instruments
version 3.0

Analysis
Operator: Tsyba N.N
Sample ID: 90USA

Report
Date: Wed Jun 21 23:58:57 2017 **Operator:** Tsyba
Filename: A7621013.RAW

Date:2017/06/22

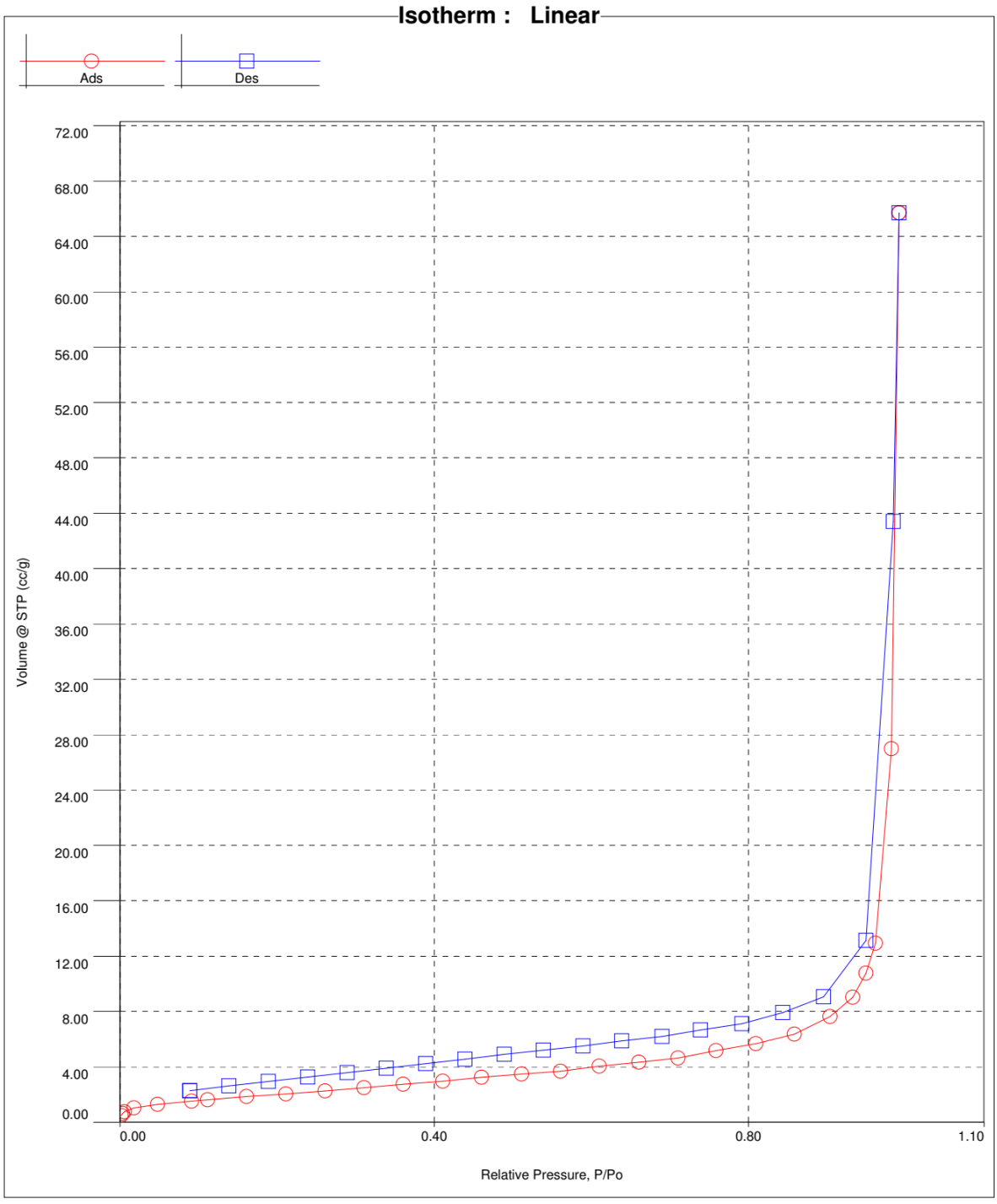
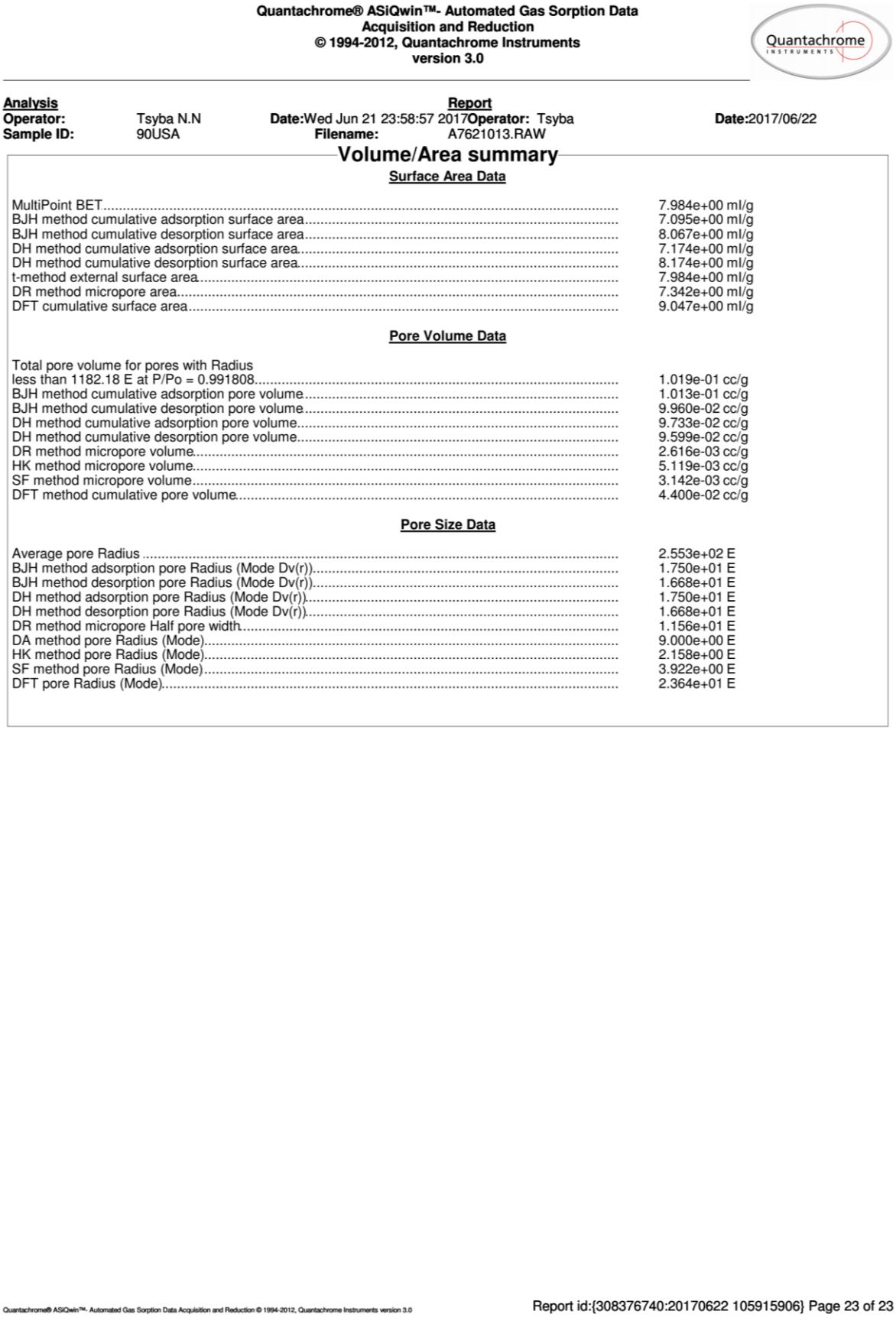


Рис. И.7. Ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту Ni-90



Quantachrome® ASiQwin™- Automated Gas Sorption Data Acquisition and Reduction
© 1994-2012, Quantachrome Instruments
version 3.0

Analysis **Report**

Operator: Tsyba N.N **Date:**Wed Jun 21 23:58:57 2017 **Operator:** Tsyba **Date:**2017/06/22

Sample ID: 90USA **Filename:** A7621013.RAW

Volume/Area summary

Surface Area Data

MultiPoint BET	7.984e+00 ml/g
BJH method cumulative adsorption surface area	7.095e+00 ml/g
BJH method cumulative desorption surface area	8.067e+00 ml/g
DH method cumulative adsorption surface area	7.174e+00 ml/g
DH method cumulative desorption surface area	8.174e+00 ml/g
t-method external surface area	7.984e+00 ml/g
DR method micropore area	7.342e+00 ml/g
DFT cumulative surface area	9.047e+00 ml/g

Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Radius less than 1182.18 E at P/Po = 0.991808	1.019e-01 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume	1.013e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume	9.960e-02 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume	9.733e-02 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume	9.599e-02 cc/g
DR method micropore volume	2.616e-03 cc/g
HK method micropore volume	5.119e-03 cc/g
SF method micropore volume	3.142e-03 cc/g
DFT method cumulative pore volume	4.400e-02 cc/g

Pore Size Data

Average pore Radius	2.553e+02 E
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.750e+01 E
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.668e+01 E
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.750e+01 E
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.668e+01 E
DR method micropore Half pore width	1.156e+01 E
DA method pore Radius (Mode)	9.000e+00 E
HK method pore Radius (Mode)	2.158e+00 E
SF method pore Radius (Mode)	3.922e+00 E
DFT pore Radius (Mode)	2.364e+01 E

Рис. И.8. Аналіз результатів досліджень Ni-90 за методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту

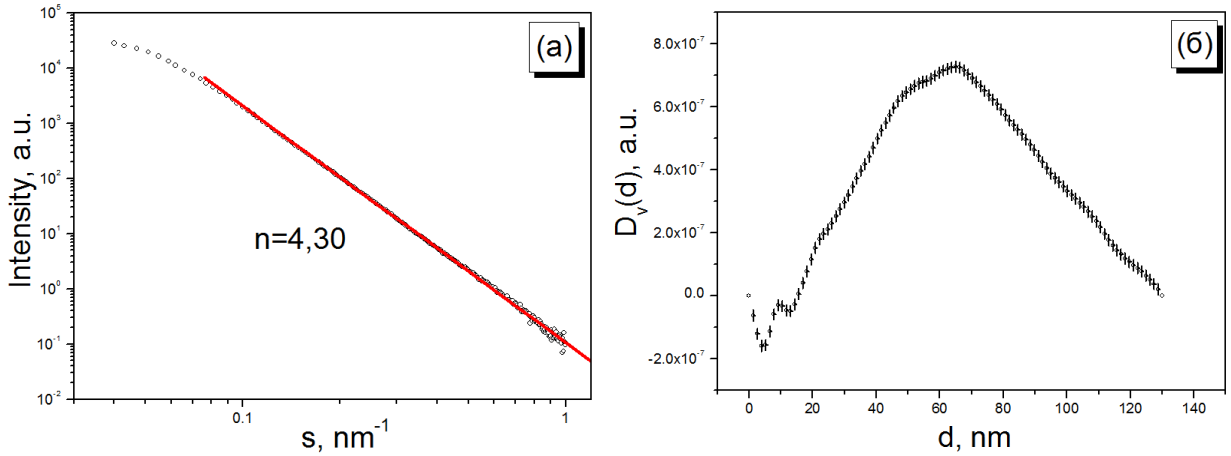


Рис. И.9. Спектр малокутового розсіяння (а) і об'ємна функція розподілу (б) Ni-90

Характерною особливістю спектра (рис. И.9, а) є наявність лінійної ділянки з показником нахилу n = 4.30 в кутовому інтервалі 0,1 – 1,0 nm^{-1}. Значення показника потрапляє в інтервал $4 < n < 6$, що вказує на формування дифузної поверхні поділу між частинками (можливо викликане окисненням їх поверхні). В такому випадку на межі поділу формується дифузійна оболонка з розподілом електронної густини:

$$\rho(r) = \rho_o (R\text{-}r/\delta)^{\beta}, \quad R\text{-}a<r<R,$$

де ρ_o - електронна густина однорідної частинки, δ – ефективна товщина перехідного шару, R - радіус частинки, β - параметр, пов'язаний з показником нахилу співвідношенням $n = 4+2\beta$. Для гладкої поверхні поділу $n = 4$, відповідно $\beta = 0$ та $\rho(r) = \rho_o$.

Об'ємна функція розподілу частинок (рис. И.9, б) свідчить про широкий розподіл діаметрів частинок з максимумом в околі $d \approx 60$ нм. Максимальний діаметр частинок не перевищує 130 нм.

Отримані результати досліджень добре узгоджуються між собою і свідчать про те, що частинки нанопорошку Ni-90 є ідеальними монокристалами (на це вказують картина мікродифракції електронів (рис. И.5), а також надзвичайно добре узгодження лінійних розмірів частинок, які видно із SEM та TEM зображень, з визначеними за методами XRD і SAXS) і не містять пор (рис. И.8).

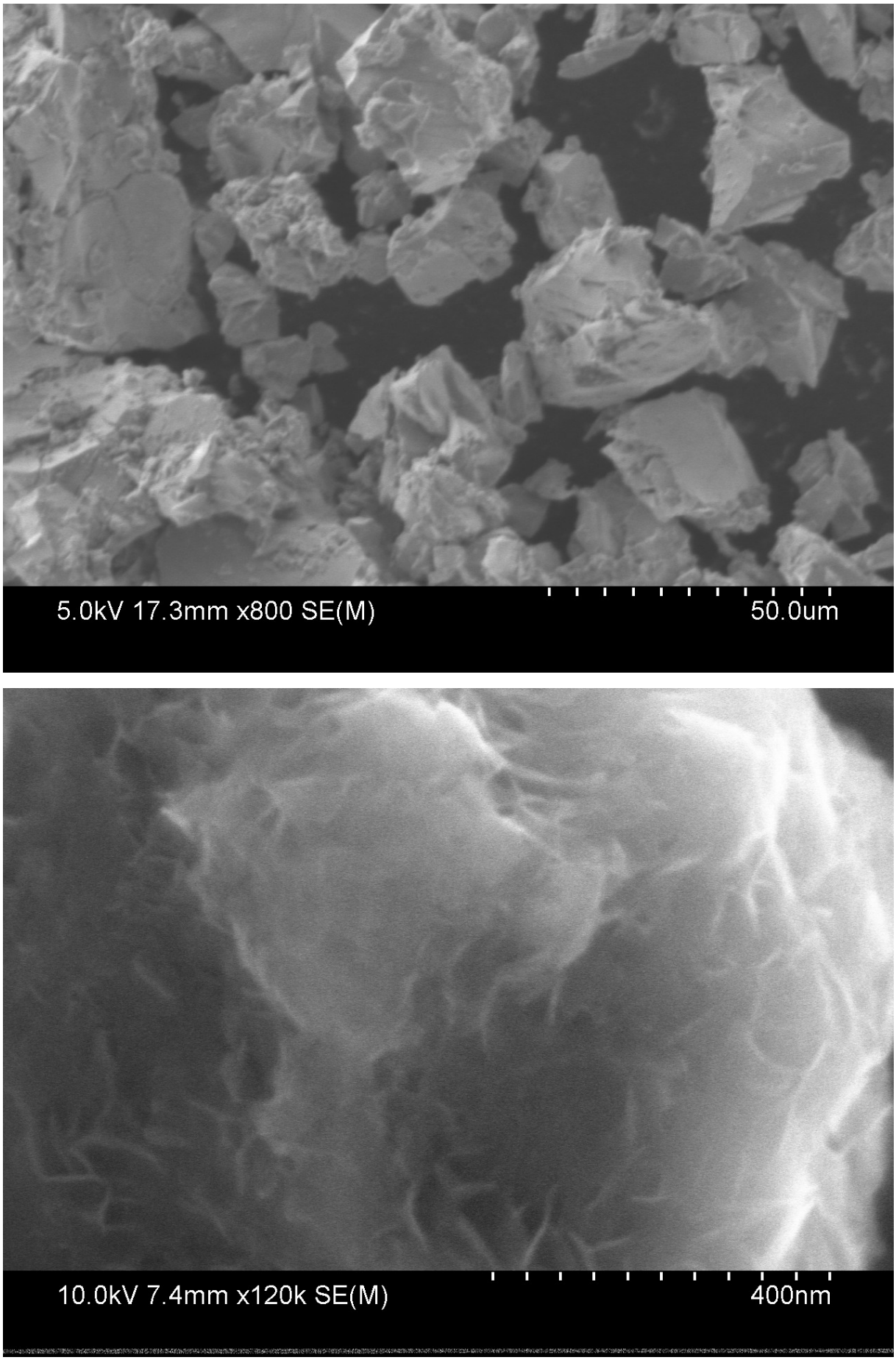


Рис. И.10. SEM-зображення нікелю Ранея (Ni-R)

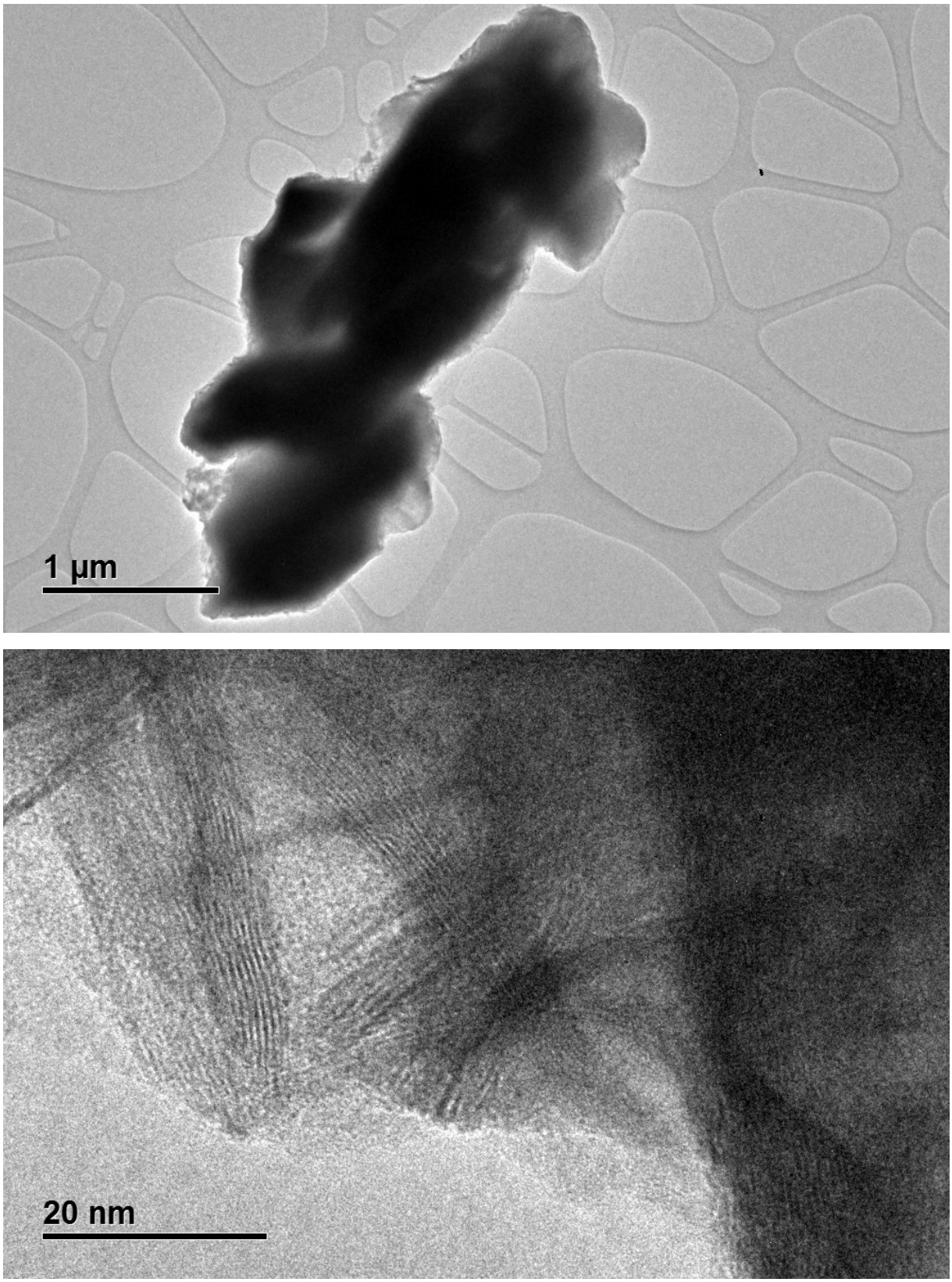


Рис. И.11. ТЕМ-зображення Ni-R

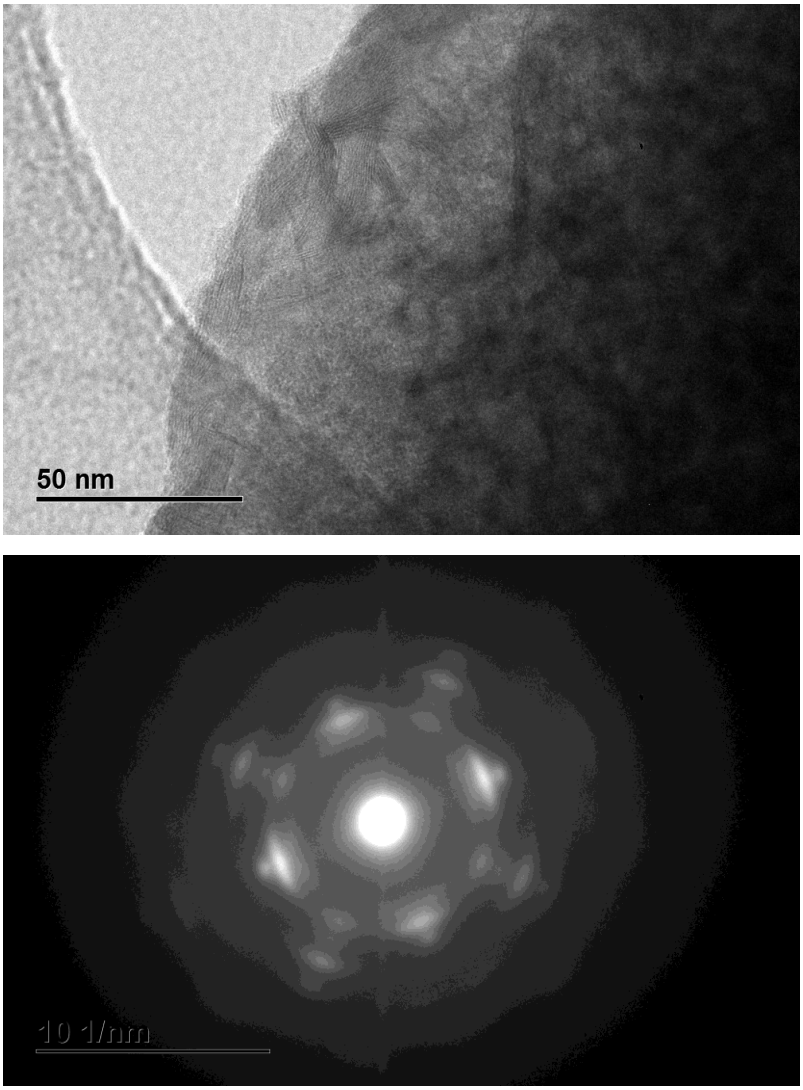


Рис. И.12. ТЕМ-зображення і картина мікродифракції електронів, отримана з індивідуальної частинки нанопорошку Ni-R

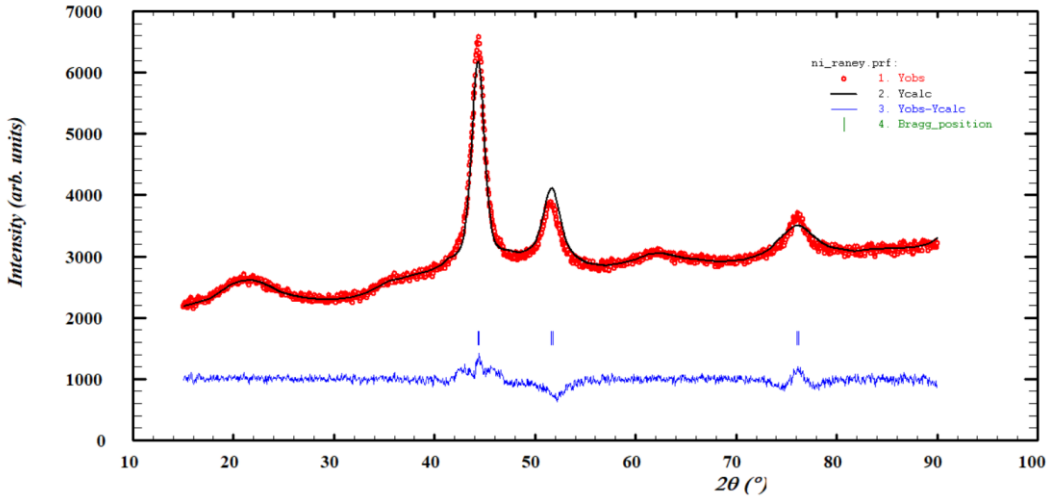


Рис. И.13. Х-променева дифрактограма Ni-R. Розраховане за рівнянням Шерера значення розміру кристаліту становить L = 5.8 нм

Quantachrome® ASiQwin™- Automated Gas Sorption Data Acquisition and Reduction
© 1994-2012, Quantachrome Instruments
version 3.0

Analysis
Operator: Tsyba M.M..
Sample ID: AK-Ni 30.01.20

Report
Date: Wed Jul 22 02:58:41 2020 **Operator:** Tsyba
Filename: A0721014.RAW

Date:2020/07/24

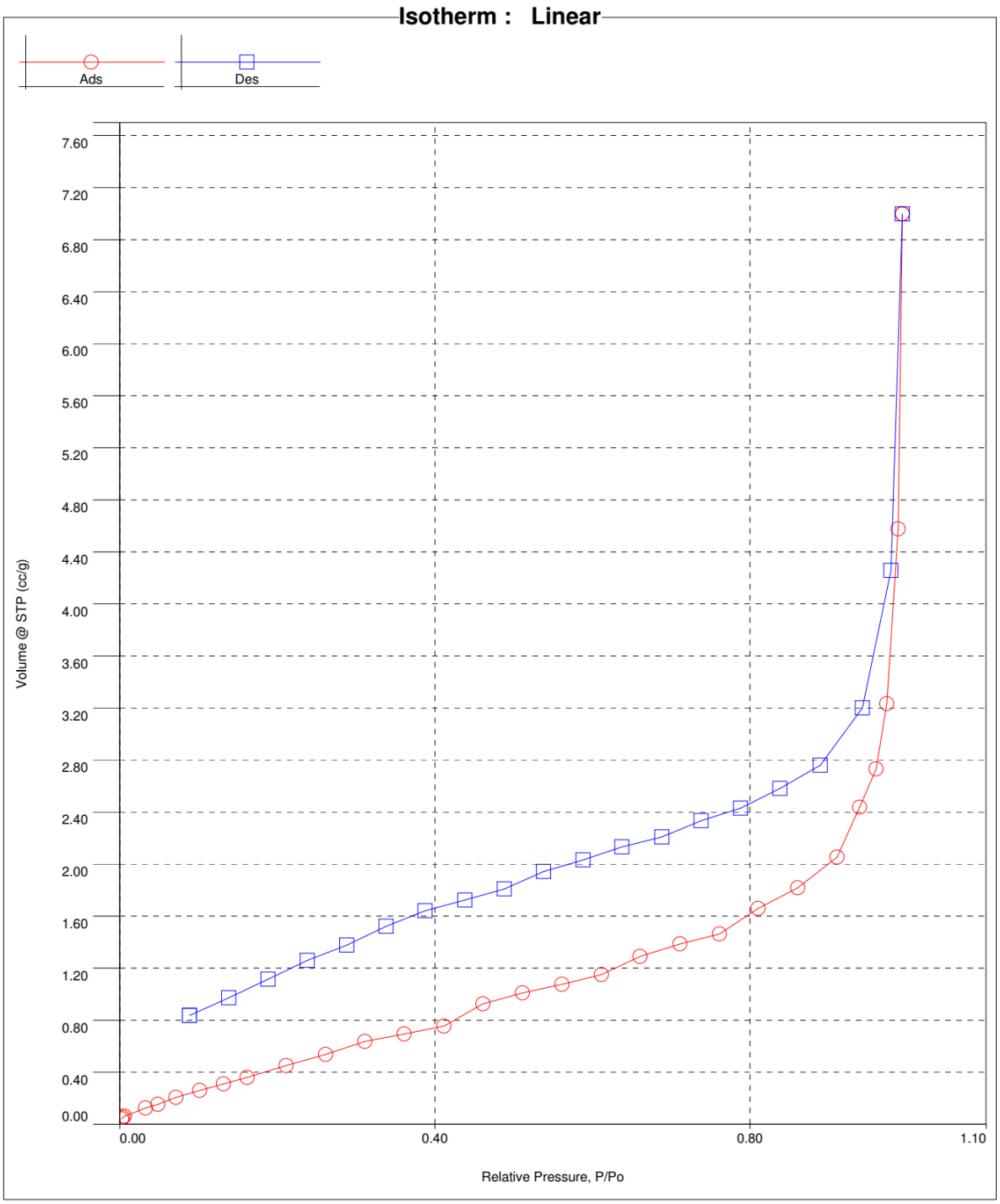


Рис. И.14. Ізотерми низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту Ni-R

Quantachrome® ASiQwin™- Automated Gas Sorption Data Acquisition and Reduction
© 1994-2012, Quantachrome Instruments
version 3.0

Analysis **Report**
Operator: Tsyba M.M.. **Date:**Wed Jul 22 02:58:41 2020 **Operator:** Tsyba **Date:**2020/07/24
Sample ID: AK-Ni 30.01.20 **Filename:** A0721014.RAW

Volume/Area summary

Surface Area Data

MultiPoint BET	2.852e+00 ml/g
BJH method cumulative adsorption surface area	2.101e+00 ml/g
BJH method cumulative desorption surface area	1.855e+00 ml/g
DH method cumulative adsorption surface area	2.143e+00 ml/g
DH method cumulative desorption surface area	1.892e+00 ml/g
t-method external surface area	2.852e+00 ml/g
DR method micropore area	9.239e-01 ml/g
DFT cumulative surface area	3.015e+00 ml/g

Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Radius less than 1523.26 E at P/Po = 0.993659	1.085e-02 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume	1.080e-02 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume	9.247e-03 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume	1.042e-02 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume	8.941e-03 cc/g
DR method micropore volume	3.292e-04 cc/g
HK method micropore volume	1.464e-03 cc/g
SF method micropore volume	6.849e-04 cc/g
DFT method cumulative pore volume	5.926e-03 cc/g

Pore Size Data

Average pore Radius	7.609e+01 E
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.753e+01 E
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.864e+01 E
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.753e+01 E
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.864e+01 E
DR method micropore Half pore width	1.439e+01 E
DA method pore Radius (Mode)	1.020e+01 E
HK method pore Radius (Mode)	8.957e+00 E
SF method pore Radius (Mode)	1.735e+01 E
DFT pore Radius (Mode)	1.828e+01 E

Рис. И.15. Аналіз результатів досліджень Ni-R за методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту

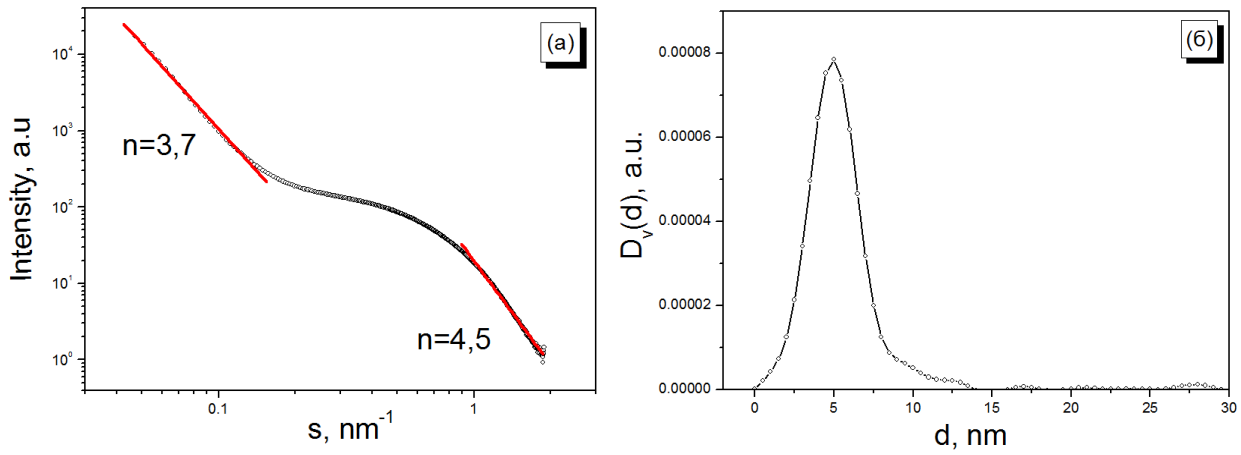


Рис. И.16. Спектр малокутового розсіяння (а) і об'ємна функція розподілу неоднорідностей (б) Ni-R

Спектр малокутового розсіяння Ni-R характеризується наступними особливостями:

1) В діапазоні хвильових векторів $s<0.1$ нм$^{-1}$ спостерігається лінійний спад інтенсивності розсіяння з показником нахилу n=3.7. Враховуючи, що значення n потрапляє в інтервал $3<n<4$, можна вважати, що в даному кутовому інтервалі спостерігається розсіяння поверхневими неоднорідностями фрактальної природи з розмірністю $D = 6 - n = 2.3$. Такого типу фрактальні об'єкти характеризуються негладкою поверхнею поділу між неоднорідностями та основою матеріалу і можуть формуватися внаслідок агрегації.

2) Нелінійна ділянка в інтервалі $0.1 < s < 1$ нм$^{-1}$ ймовірно відповідає розсіянню окремими неоднорідностями.

3) В інтервалі $s > 1$ нм$^{-1}$ можна виокремити ділянку з лінійним спадом інтенсивності розсіяння, нахил якої потрапляє в інтервал $4<n<6$, що є характерним для дифузійної поверхні поділу (існування перехідного шару між неоднорідностями та основою матеріалу).

Функція розподілу пор була розрахована з кривої інтенсивності розсіяння, взятої в інтервалі від 0,1 до 2 нм$^{-1}$ методом непрямого Фур'є-перетворення. Як видно з рис. И.16, б спостерігається вузький розподіл неоднорідностей з ефективним діаметром d=5.0 нм.

Додатково на рис. И.17,а наведено спектр малокутового розсіяння, отриманий в інтервалі хвильових векторів $0.3<s<10$ нм$^{-1}$. З даної кривої інтенсивності розсіяння було проведено розрахунок функцій розподілу неоднорідностей за різних значень верхньої межі хвильового вектора (рис. И.17, б). Як видно, функції розподілу, розраховані при значеннях верхньої межі в інтервалі 2- 3.5 нм$^{-1}$ практично не відрізняються від графіка, наведеного на рис. И.16,б, і вказуються на існування неоднорідностей з ефективним діаметром близьким до 5 нм. Однак, починаючи з межі s_{max}=4 нм$^{-1}$ на графіках функцій розподілу появляється максимум при малих d, висота якого збільшується зі збільшенням s_{max}, а положення зміщується від 1.0 до 0.6 нм за межі s_{max}=6 нм$^{-1}$. Крім того, спостерігається поява та підсилення осциляцій на фоні основного максимуму 5 нм.

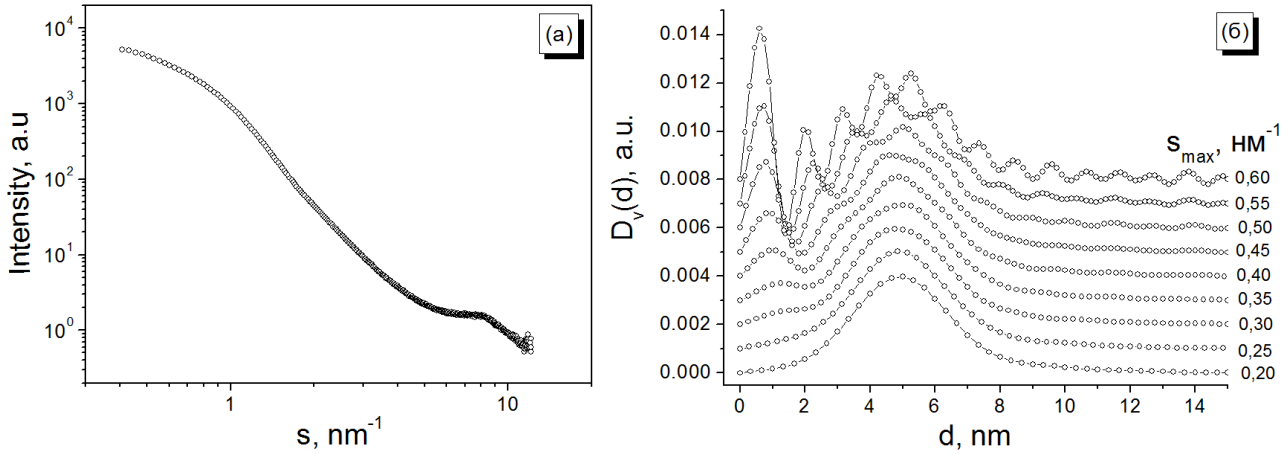


Рис. И.17. Спектр малокутового розсіяння, отриманий в інтервалі хвильових векторів $0.3<s<10$ нм$^{-1}$ (а) і розраховані з кривої функції розподілу неоднорідностей (б)

Відомо, що збільшення верхньої межі забезпечує збільшення роздільної здатності розрахунків D_v(d) і дозволяє виявити неоднорідності меншого просторового масштабу близького до атомних розмірів. Тому можна припустити, що поява додаткового максимуму в інтервалі 0,6 – 1,0 нм зумовлена існуванням поверхневих неоднорідностей внаслідок формування дифузійної межі поділу між неоднорідностями всередині самої кристалічної фази.

Наведені результати досліджень Ni-R добре узгоджуються між собою і вказують на те, що:

1. Отриманий нікель Ранея є непористим, про що свідчать результати низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту (рис. И.14, И.15). Додатково слід зазначити, що низька пористість зразку спричинена, власне, способом його отримання (нікель Ранея готували трикратним вилужнюванням алюмінію зі сплаву Ni-Al (Китай, співвідношення Ni/Al становило 1/1 за масою) концентрованим розчином NaOH (5 М) при підвищеній (70 °С) температурі), що узгоджується з відомими літературними даними (Freel et al.1969)*.
2. Порівняння результатів ідеальними SEM і TEM досліджень з результатами HRTEM (рис. И.12) XRD (рис. И.13) і SAXS (рис. И.17) свідчить про те, що отриманий нанопорошок є полікристалічним, тобто частинки з лінійними розмірами 10 – 50 мкм не є ідеальними кристалами, а складаються з «блоків» розміром ~5 нм.

---

* Freel J, Pieters WJM, Anderson RB (1969) The structure of Raney nickel: I. Pore structure. J Catal 14(3):247-256. https://doi.org/10.1016/0021-9517(69)90432-1

ДОДАТОК К

Властивості нанорозмірних антикорозійних та антифрикційних додатків

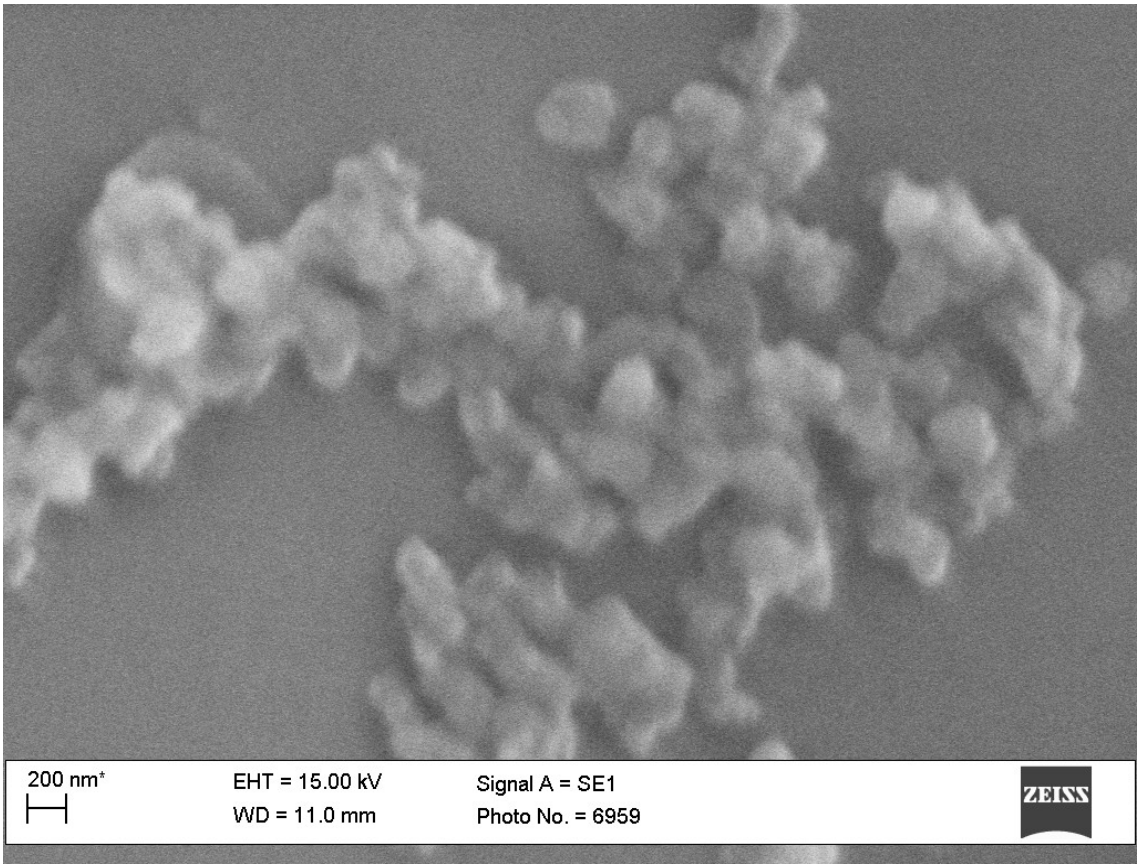


Рис. К.1. SEM-зображення $Zn_3(PO_4)_2$

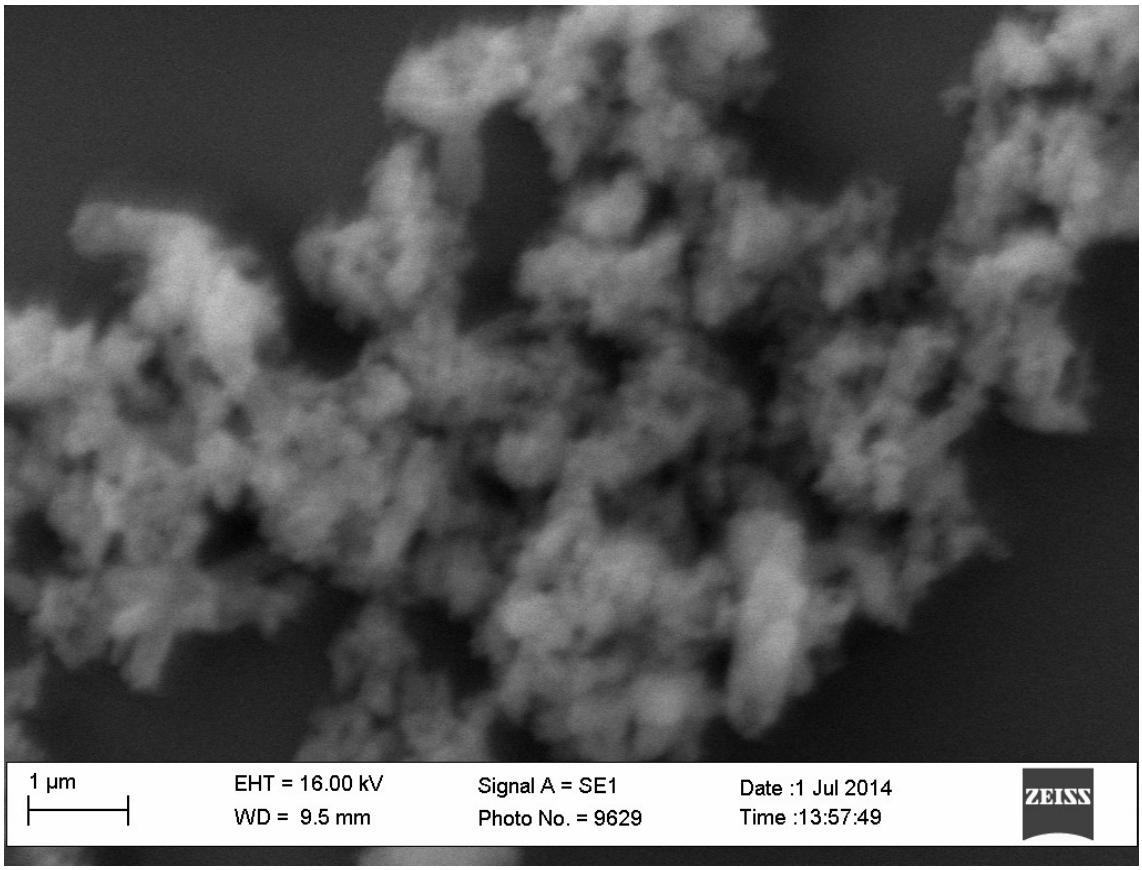


Рис. К.2. SEM-зображення $MgZn_2(PO_4)_2$

Таблиця К.1

Результати елементного аналізу антикорозійних додатків

Зразок	Елементний склад, % мас.				
	Zn	Mg	P	O	C
$Zn_3(PO_4)_2$	42,46	—	18,44	36,83	2,27
$MgZn_2(PO_4)_2$	33,05	4,77	23,48	36,59	2,11

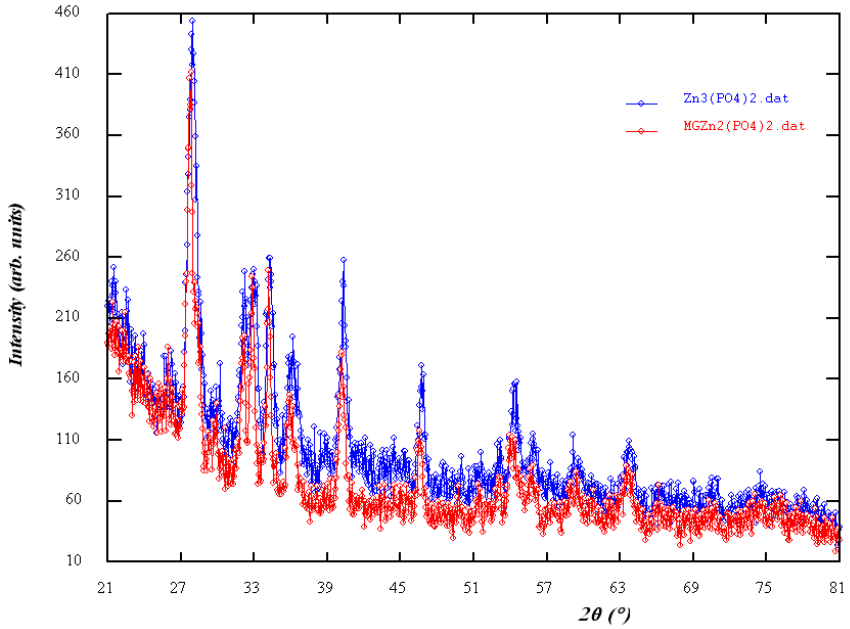
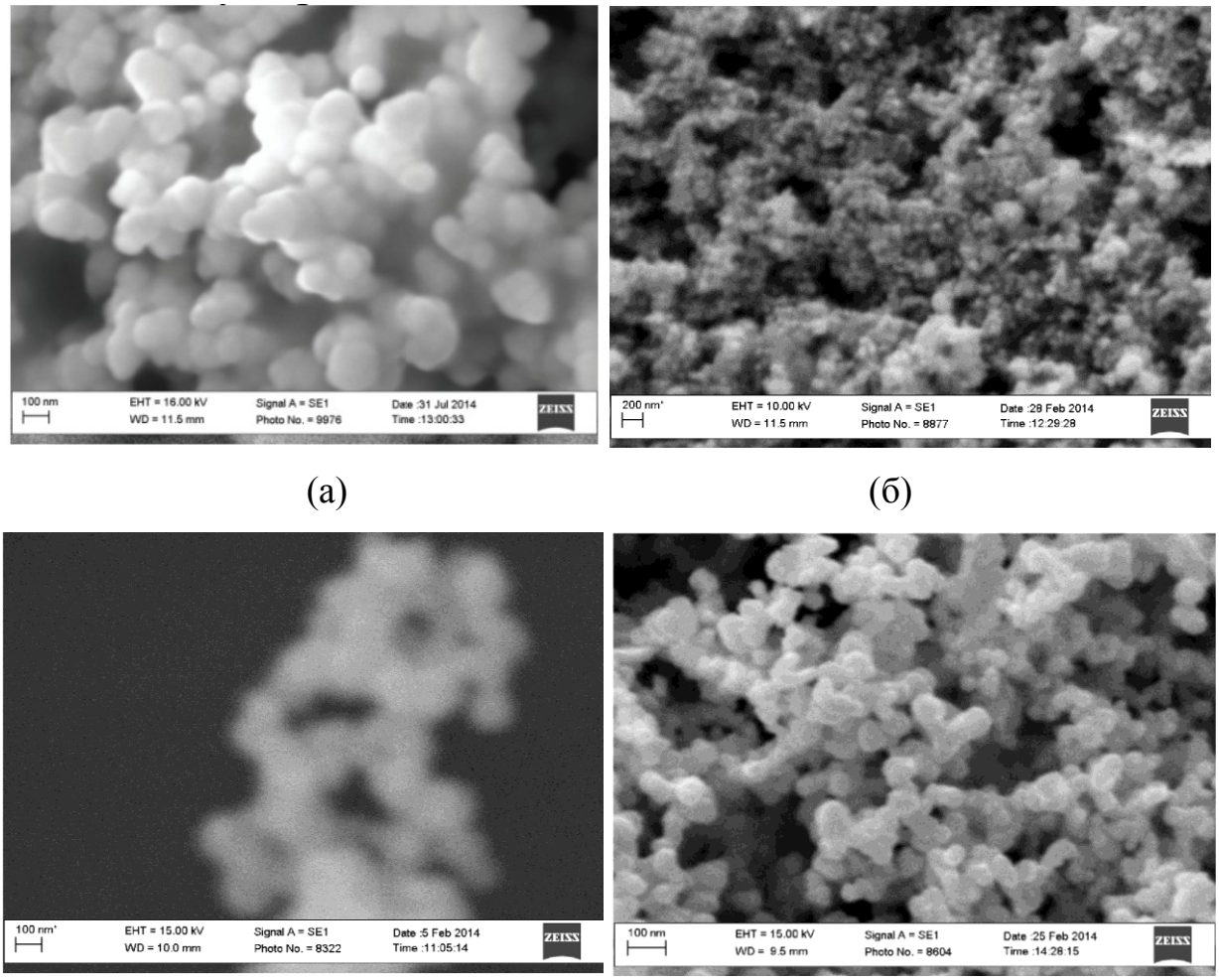


Рис. К.3. Х-променеві дифрактограми $Zn_3(PO_4)_2$ і $MgZn_2(PO_4)_2$

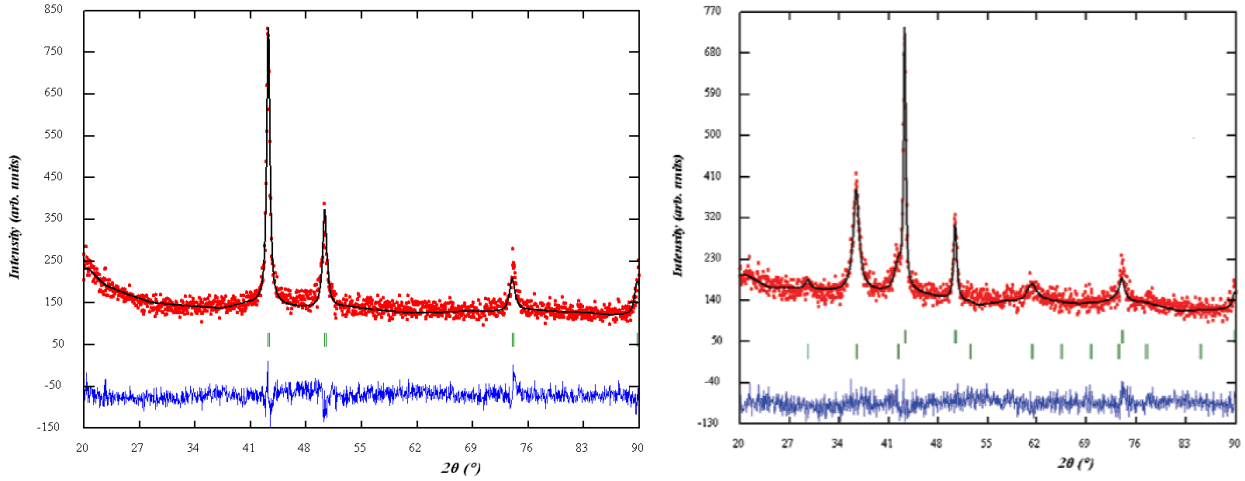
На основі аналізу Х-променевих дифрактограм (рис. К.3) встановлено, що сполуки $Zn_3(PO_4)_2$ і $MgZn_2(PO_4)_2$ є ізоструктурними з моноклінною структурою та відносяться до просторових груп P21/a та P21/n відповідно. Періоди елементарної комірки для $Zn_3(PO4)_2$ становлять: a=8.685Å, b=9.179 Å, c=8.265 Å, γ=112.8. Для $MgZn_2(PO_4)_2$ періоди є наступнии: a=7.569 Å b=8.355 Å c=5.059 Å, але кут є набагато менший (γ=94.95). Відсутність на дифрактограмі піків магнію та оксидів магнію свідчить про те, що весь магній перейшов у сполуку $MgZn_2(PO4)_2$.



(а) (б)

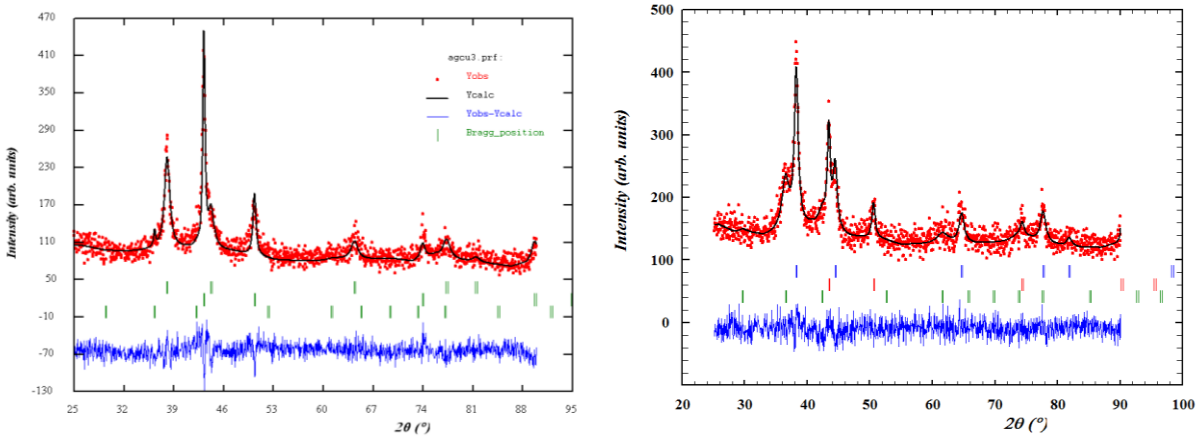
(в) (г)

Рис. К.4. SEM-зображення Cu_{100} (а), $Cu_{75}Ag_{25}$ (б), $Cu_{50}Ag_{50}$ (в) і $Cu_{25}Ag_{75}$ (г)



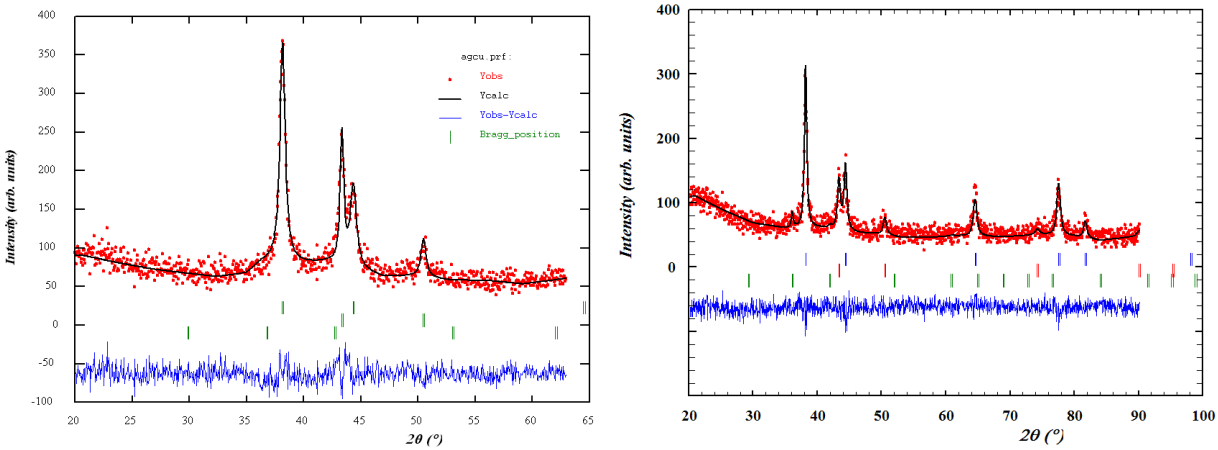
(а) (б)

Рис. К.5. Х-променеві дифрактограми Cu_{100}-NPs до (а) та після 2 год витримки (б) при 120 °С



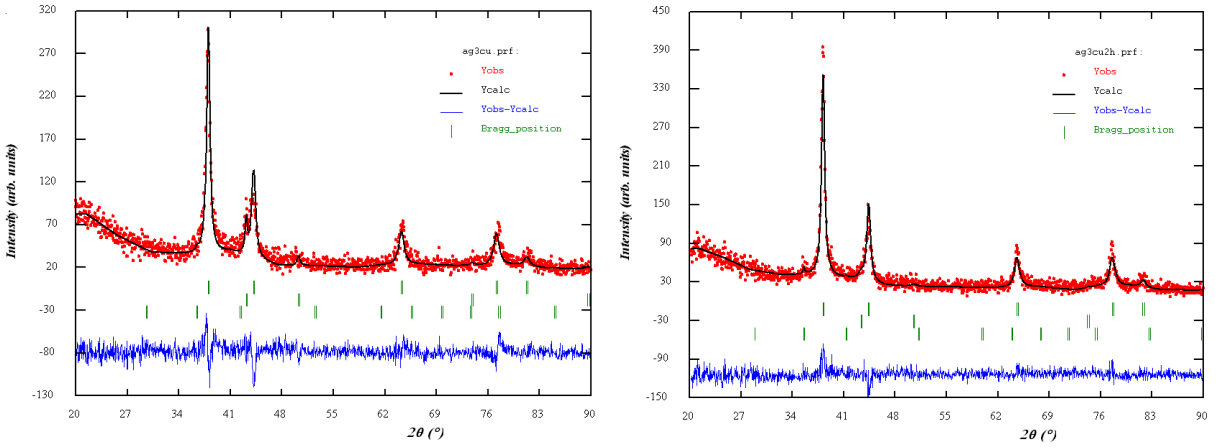
(а) (б)

Рис. К.6. Х-променеві дифрактограми $Cu_{75}Ag_{25}$ до (а) та після 2 год витримки (б) при 120 °С



(а) (б)

Рис. К.7. Х-променеві дифрактограми $Cu_{50}Ag_{50}$ до (а) та після 2 год витримки (б) при 120 °С



(а) (б)

Рис. К.8. Х-променеві дифрактограми $Cu_{25}Ag_{75}$ до (а) та після 2 год витримки (б) при 120 °С

ДОДАТОК Л

“ЗАТВЕРДЖУЮ”
Заступник директора ФМІ НАН України
_____ В.Р. Скальський
“13” 04 2016 р.

“ЗАТВЕРДЖУЮ”
Технічний директор ТОВ «Універсальна бурова техніка»
_____ Л.Є.Шмандровський
« 13 » 04 2016 р.

АКТ

дослідно-промислової перевірки

ефективності нанорозмірних композиційних додатків до мастильних матеріалів для вузлів тертя шарошкових бурових доліт

Протягом 2013–2015 рр. у рамках виконання наукового проекту «Розробка композиційних мастильних матеріалів для захисту від трибокорозії вузлів тертя, що працюють в екстремальних умовах програми НАН України «Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин» (РЕСУРС) проведено дослідно-промислову перевірку впливу низки композицій на основі синтезованих наночастинок $MgZn_2(PO_4)_2$ і Ag_3Cu на характеристики зношування бурових доліт.

Досліджений вплив додатків металічних наночастинок до мастильних матеріалів, які використовують у вузлах тертя бурових доліт, та встановлено, що додавання до середовища 0,05 % мас. наночастинок Ag_3Cu знижує коефіцієнт тертя на 10 % та зменшує руйнування поверхні сталі. Додатки до мастильного середовища 0,05 % мас. наночастинок $MgZn_2(PO_4)_2$ і Ag_3Cu знижують коефіцієнт тертя на 10 % та підвищують зносостійкість на 40 % під час випробувань вузлів тертя шарошкових бурових доліт. Для оптимізації хімічного складу бінарних наночастинок срібло-мідь використано розроблену у ФМІ НАН України методику квантово-хімічної оцінки стабільності нанокластерів перехідних металів.

Даний акт не є підставою для фінансових зобов’язань або отримання авторських винагород.

Керівник Розділу 3 програми «РЕСУРС», член-кор. НАНУ, д.т.н., проф.
_____ В.І. Похмурський

Від ТОВ «Універсальна бурова техніка»
К.т.н.
_____ Л.Є.Шмандровський

Зав.лаб., к.т.н. _____ В.А. Винар

Ст.н.с., к.т.н. _____ С.А. Корній

Ст.н.с., к.х.н _____ А.Р. Киця