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

Львівський національний університет імені Івана Франка
Міністерство освіти і науки України

КИЦЯ АНДРІЙ РОМАНОВИЧ

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

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

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

Реферат дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Львів – 2022

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Нанохімія є одним з найбільш перспективних напрямків сучасних наукових досліджень, завдяки якому спостерігається стрімкий розвиток технологій на межі XX і XXI століть. Термін "*нанохімія*" не є "канонізованим", однак багато дослідників вважають її самостійним науковим напрямком, оскільки перелік об'єктів дослідження нанохімії є доволі широким, а зацікавленість дослідників до них з кожним роком зростає. На особливу увагу заслуговують дослідження, які присвячені розробці контрольованих методів синтезу металевих наночастинок і наносистем на їх основі, які володіють низкою унікальних властивостей, зокрема оптичними, каталітичними, антимікробними, магнітними, тощо, що робить їх особливо перспективними матеріалами для використання в різних галузях науки і техніки. Серед великого різноманіття способів отримання металевих наноструктур варто виокремити так звані конденсаційні, або «*bottom–up*», методи синтезу наночастинок в рідких (водних та / або органічних) гомогенних чи гетерогенних середовищах, які базуються на реакціях хімічного відновлення іонів металів. Такий підхід має низку переваг над диспергаційними методами отримання наноматеріалів, оскільки укладання «будівельних блоків» є дещо більш контрольованим, ніж процеси деструкції в об'ємі масивного матеріалу. Використання ж конденсаційних методів синтезу підвищує імовірність отримання металевих наночастинок з прогнозованим складом, формою, розміром та розподілом частинок за розміром, оскільки такі характеристики здебільшого визначають сукупність фізико-хімічних властивостей наносистем. При цьому, слід зазначити, що формування наночастинок металів в розчинах є динамічним процесом, який супроводжується зміною концентрацій прекурсорів, фазового складу реакційної системи, локальними флуктуаціями температури, тощо, а тому більшість відомих особливостей формування металевих наночастинок є емпіричними і характерними лише для окремих методик синтезу та реакційних систем. Зокрема, критичний аналіз результатів досліджень, виконаних впродовж останніх десятиліть показав, що незважаючи на великий масив літературних даних, які присвячені дослідженню властивостей, використанню і розробці методів синтезу металевих наночастинок, вплив кінетичних і термодинамічних закономірностей їхнього формування на характеристики утворюваних частинок вивчений недостатньо. Наприклад, навіть для таких широко досліджених систем як наночастинки благородних металів чітко не параметризовані залежності між кінетичними параметрами процесу і розміром отримуваних частинок. Відповідно, така неузгодженість в інтерпретації теоретичних і експериментальних даних значно ускладнює і здорожує розробку контрольованих методів синтезу металевих наночастинок, що, в свою чергу, сповільнює широке впровадження нанотехнологій в промислове виробництво. Тому вивчення кінетичних і термодинамічних закономірностей формування наночастинок металів в розчинах є актуальним для створення фізико-хімічних основ дизайну нанорозмірних матеріалів як з фундаментальної, так і з прикладної точок зору.

Зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами, **планами**, **темами**. Дисертаційна робота виконана у Відділенні фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України в рамках наукових напрямків установи "Дослідження направлених процесів формування наноматеріалів та нових функціональних наносистем", "Дослідження радикальної полімеризації в гетерогенних системах, реакційної здатності та будови полімерних міжфазних шарів,

створення нових композиційних матеріалів". Одержані результати досліджень за темою дисертаційної роботи увійшли до звітів 6-ти держбюджетних та 10-ти госпдоговірних тем і грантів, керівником яких був дисертант, а саме: "Розробка методів синтезу полі-металевих наноструктур на основі d–елементів для електропровідних композицій та кАталітичних наносистем" (№ держреєстрації 0120U002090); "Розробка наукових основ синтезу поліфункціональних нанорозмірних структур на основі нікелю міді і срібла" (№ держреєстрації 0120U002031); «Розробка кінетично контрольованих методів синтезу біметалевих наночастинок Ni–Me (Me = Ag, Cu) як наповнювачів для електропровідних композицій» (№ держреєстрації 0117U004289); «Розробка методик гетерофазного синтезу біметалевих наносплавів на основі срібла і міді для електропровідних полімерних композицій» (№ держреєстрації 0115U001072); "Контрольований синтез наночастинок міді та срібла як наповнювачів для електропровідних композитних матеріалів" (№ держреєстрації 0113U001391); "Розробка нових металоплакуючих додатків на основі наночастинок міді та срібла для захисту металів від трибокорозії" (№ держреєстрації 0111U001099); «Оптимізація методів синтезу та складу нанорозмірних органо–неорганічних пігментних композицій» (№ № держреєстрації 0110U005668; 0111U004363; 0112U002796; 0113U000755; 0114U000833; роботи виконувалися в рамках Державної цільової науково–технічної програми «*Нанотехнології та наноматеріали*» на 2010−2014 роки», затвердженої Постановою КМУ № 1231 від 28. 10. 2009 р.); «Розробка хімічних методів отримання антифрикційних додатків на основі дисперсних частинок металів» (№ № держреєстрації 0110U005668; 0111U004363; 0112U002796; 2013 – 2015 р. р.; роботи виконувалися в рамках Цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України «Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин» («*Ресурс*»)).

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

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

Для досягнення мети необхідно було вирішити наступні завдання:

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

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

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

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

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

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

– дослідити електрохімічні, каталітичні та антимікробні властивості отриманих наноматеріалів, а також можливість їхнього практичного застосування як наповнювачів для приготування електропровідних композиційних матеріалів і додатків до мастильних середовищ.

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

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

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

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

Розроблена кінетична модель формування наночастинок металів за умов їх гомогенної нуклеації, яка враховує стадію утворення критичних зародків і на її основі виведені рівняння для розрахунку концентрації утворюваних частинок та їх розміру за значеннями спостережуваних констант швидкостей зародження і росту.

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

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

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

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

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

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

Практичне значення одержаних результатів. Запропоновані кінетичні моделі та виведені на їхній основі рівняння для розрахунку кінетичних параметрів окремих стадій зародження і росту наночастинок срібла, міді та нікелю є науковою основою для розробки нових методів контрольованого синтезу колоїдних частинок заданого розміру, що дозволяє отримувати нові матеріали з прогнозованими властивостями. Біметалеві наночастинки на основі Co, Ni і Cu можуть бути використані як електропровідні додатки для приготування негативних електродів Ni–MH батарей, що володіють власною розрядною ємністю, а також як каталізатори в процесах генерування водню гідролізом лужних розчинів $NaBH_4$. Отримані наночастинки нікелю можуть бути використані як металевий наповнювач з низьким порогом перколяції для електропровідних композицій, а також як прекурсор для синтезу магнітосепарабельних каталізаторів в процесах окиснення органічної сировини молекулярним киснем, в якому каталітична активність срібла органічно поєднується з феромагнетизмом нікелю. Синтезовані розчини наночастинок срібла (AgNPs), стабілізовані рамноліпідом, можуть знайти використання як компонент бактерицидних препаратів. Частина результатів дисертаційної роботи впроваджені в навчальний процес і знайшли відображення в лабораторному практикумі у вигляді комплексних лабораторних робіт для студентів $V^{-го}$ курсу хімічного факультету освітньо–кваліфікаційного рівня «Магістр» з дисципліни вільного вибору «Наноструктури» кафедри фізичної і колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка. Біметалеві наночастинки Ag–Cu в поєднанні з фосфатами цинку та магнію можуть бути використані як додатки до мастильних матеріалів для зниження трибокорозійного зношування вузлів

механізмів, які працюють в агресивних середовищах. Про практичну цінність таких результатів роботи свідчать "Акт дослідно-промислової перевірки ефективності нанорозмірних композиційних додатків до мастильних матеріалів для вузлів тертя шарошкових бурових доліт" та отримані патенти на корисні моделі № 78529, № 85539, № 132978, № 142652, № 147084.

Особистий внесок здобувача полягає у виборі наукового напряму досліджень, самостійному плануванні та виконанні основної експериментальної частини роботи. Вибір, обґрунтування об'єктів та методів досліджень, а також розробку та апробацію підходів, що відповідають поставленим завданням дослідження, здійснено автором самостійно. Дисертант особисто приймав участь у виконанні, обробці та інтерпретації отриманих результатів досліджень, виборі напрямків їхньої практичної реалізації. Обговорення отриманого масиву експериментальних даних та формулювання основних висновків дисертаційної роботи проводилися автором спільно з науковим консультантом чл.-кор. НАН України, д. х. н., проф. І. Ю. Завалієм. Обговорення окремих положень кінетичних моделей формування наночастинок в розчинах проводилися автором спільно з д. х. н., доцентом Ю. Г. Медведевських та к. х. н., ст. досл. Л. І. Базиляк. Частина експериментальних даних була отримана спільно з співробітниками наукової групи, очолюваної автором – к. х. н., ст. досл. Л. І. Базиляк, к. х. н., м. н. с. Ю. М. Гриндою, м. н. с. О. І. Побігун–Галайською, інж. В. В.Дождженик та інж. Я. В. Пілюком. Частина досліджень та аналіз отриманих зразків з використанням трансмісійної електронної мікроскопії високої роздільної здатності проводилися спільно з к. х. н., н. с. І. С. Антонишин та д–ром Паулем Сімоном (Інститут хімічної фізики твердих тіл Товариства Макса Планка м. Дрезден, Німеччина). Дослідження властивостей металевих нанопорошків за методами порошкової дифракції та малокутового розсіювання Х–променів проводилися на базі кристалографічного центру Університету Меріленду (Коледж-Парк, США) разом з д. х. н., проф. П. Ю. Завалієм. Дослідження морфології та елементного складу зразків з використанням сканувальної електронної мікроскопії та енерго–дисперсійного аналізу проводилися здобувачем разом з д. т. н., завідувачем відділу фізико–хімічних методів зміцнення та захисту металів С. А. Корнієм (Фізико–механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, м. Львів, Україна). Аналіз результатів дослідження малокутового рентгенівського розсіювання нікелевих нанопорошків проводилися разом з провідним спеціалістом кафедри фізики металів Львівського національного університету імені Івана Франка к. ф.-м. н. Ю. О. Куликом. Дослідження магнітних властивостей наночастинок нікелю проводилися на базі Французького національного центру наукових досліджень за сприяння д-ра Валері Поль-Бонкур. Дослідження особливостей електрохімічного синтезу наночастинок срібла в розчинах проводилися автором разом з д. х. н., проф., професором кафедри технології неорганічних речовин НУ "Львівська політехніка" О. І. Кунтим. Квантово-хімічні розрахунки проводилися разом з к. х. н., доцентом М. А. Туровським. Дослідження електрохімічних властивостей нанопорошків проводилися разом з к. х. н., с. н. с. Ю. В. Вербовицьким та аспірантом Х. І. Влад. Дослідження кінетики гідролізу $NaBH_4$ проводилися разом з к. х. н., н. с. В. В. Березовцем. Обговорення результатів дослідження каталітичної активності AgNPs проводилися разом з д. х. н., проф. Й. О. Опейдою. Дослідження антимікробної активності AgNPs проводилися разом з д. т. н., проф. О. В. Карпенко. Трибологічні дослідження спряжених пар тертя за присутності наноструктурованих додатків проводилися за сприяння чл.-кор. НАН України, д. т. н., проф. В. І. Похмурського разом з д. т. н. В. А. Винаром та д. т. н. М. М. Студентом.

Апробація результатів дисертації. Основні положення і результати дисертації були представлені, обговорені та опубліковані в матеріалах міжнародних і вітчизняних конференцій: "Львівські хімічні читання" (Львів, 2011, 2013, 2015, 2017, 2019, 2021); International Research and Practice Conference "Nanotechnology & Nanomaterials" (Івано-Франківськ, 2013; Львів, 2014, 2016, 2019, 2020, 2021; Чернівці, 2017; Київ, 2018); International Conference "Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems" (Ivano-Frankivsk, 2013, 2017, 2019); International Conference "Nanomaterials: Applications & Properties" (Алушта, 2013; Одеса, 2018, 2021); XX International Conference on Physics and Chemistry of Solid (Львів, 2015); XV Українсько–Польський симпозіум "Теоретичні та експериментальні дослідження міжфазних явищ та їх технологічні застосування" (Львів, 2016); Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю "Хімічні проблеми сьогодення" (Вінниця, 2016); Ukrainian Conference with International Participation "Chemistry, physics and technology of surface" (Київ, 2017); Symposium "Modern Problems of Nanocatalysis NANOCAT–2017" (Київ, 2017); Polish–Ukrainian conference "Polymers of special applications" (Radom, 2012; Івано-Франківськ, 2014); Міжнародній наукової конференції "Сучасні проблеми фізичної хімії" (Донецьк, 2013); Всеукраїнська науково-практична конференція "Сучасні хімічні технології: екологічність, інновації, ефективність" (Херсон, 2017); VIII Український з'їзд з електрохімії (Львів, 2018); VI Науково–практичний семінар студентів, аспірантів і молодих вчених "Прикладні аспекти електрохімічного аналізу" (Львів, 2018); II Міжнародна наукова конференція студентів, аспірантів і молодих вчених "Хімічні проблеми сьогодення. ХПС–2019" (Львів, 2019); XIV International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds (Львів, 2019); 6th International conference "HighMathTech–2019" (Київ, 2019); 1$^{–st}$ International Research and Practice Conference "Nanoobjects & Nanostructuring (N&N–2020)" (Львів, 2020).

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

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

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

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

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

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

Третій розділ дисертаційної роботи присвячений дослідженню впливу умов проведення реакції відновлення іонів срібла, міді та нікелю у воді та етиленгліколі на кінетичні параметри формування металевих наночастинок за умов їх гомогенної нуклеації, а також на характеристики отримуваних наночастинок.

Синтез AgNPs в етиленгліколі. За методом фотоколориметрії досліджений вплив вихідної концентрації $AgNO_3$ на швидкість відновлення Ag^+ надлишком гідразину в етиленгліколі (ЕГ) (рис.1) та властивості утворюваних AgNPs.

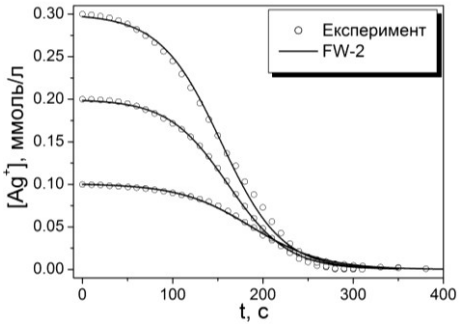


Рис. 1. Кінетичні криві формування AgNPs

Виявлено, що отримані кінетичні криві задовільно описуються з використанням двостадійної схеми **FW-2** (1):

$$\begin{array}{l} A \xrightarrow{k1,obs} B \\ A + B \xrightarrow{kg} 2B \end{array}, \quad \frac{d[A]}{dt} = -k_{1,obs}[A] - k_g[A]([A]_0\text{-}[A]) \quad (1)$$

A – прекурсор (в даному випадку $AgNO_3$), B – атом металу в складі наночастинки.

Розраховані значення спостережуваних констант швидкостей зародження ($k_{1,obs}$) і росту (k_g) AgNPs наведені в табл. 5.

З використанням ТЕМ встановлено, що середній діаметр AgNPs, отриманих за вихідних концентрацій $AgNO_3$ рівних 1×10^{-4} і 2×10^{-4} моль/л становить 1,9 ± 1,2 та 1,6 ± 0,6 нм відповідно (рис. 2(а), табл. 1), при чому частинки з розміром до 5 нм є монокристалами (рис. 2(б, в)), що вказує на відсутність коагуляції під час їх росту.

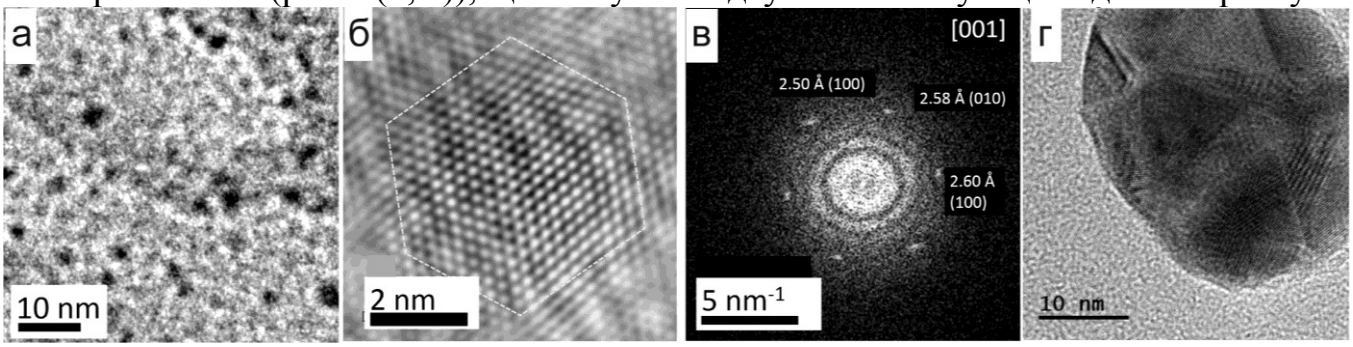


Рис. 2. ТЕМ (а) та HRTEM (б, в) зображення AgNPs, отриманих за вихідної концентрації $AgNO_3$ рівної 1×10^{-4} моль/л і ТЕМ–зображення AgNPs, отриманих за вихідної концентрації $AgNO_3$ рівної 3×10^{-4} моль/л (г)

Підвищення концентрації $AgNO_3$ до 3×10^{-4} моль/л призводить до формування полідисперсного золю, який складається з полікристалітних (рис. 2(г)) AgNPs розміром 2 – 30 нм, тобто в даному випадку відбувається агломерація наночастинок на стадії їх росту.

Синтез AgNPs у водних розчинах. За методом прямої потенціометрії досліджений вплив вихідних концентрацій реагентів ($AgNO_3$, NaOH, N_2H_4) та температури на кінетику формування AgNPs у водних розчинах за присутності натрій цитрату. Виявлено, що всі кінетичні криві є S–подібними, тому за кінетичними кривими визначені тривалість індукційного періоду (t_{ind}), максимальної швидкості $(d[Ag^+]/dt)_{max}$ росту AgNPs, а також значення концентрацій іонів Ag^+ ($[Ag^+]_{max}$) в точці максимальної швидкості процесу (табл. 1). Водночас, в окремих випадках спостерігається неповне перетворення іонів срібла, а тому для оптимізації кінетичних кривих за схемою **FW-2** вибрані серії експериментальних даних, в яких конверсія реакції перевищувала 80 %. Виявлено (рис. 3), що такі кінетичні криві задовільно описуються з використанням рівн. (1). Розраховані значення $k_{1,obs}$ і k_g наведені в табл. 5.

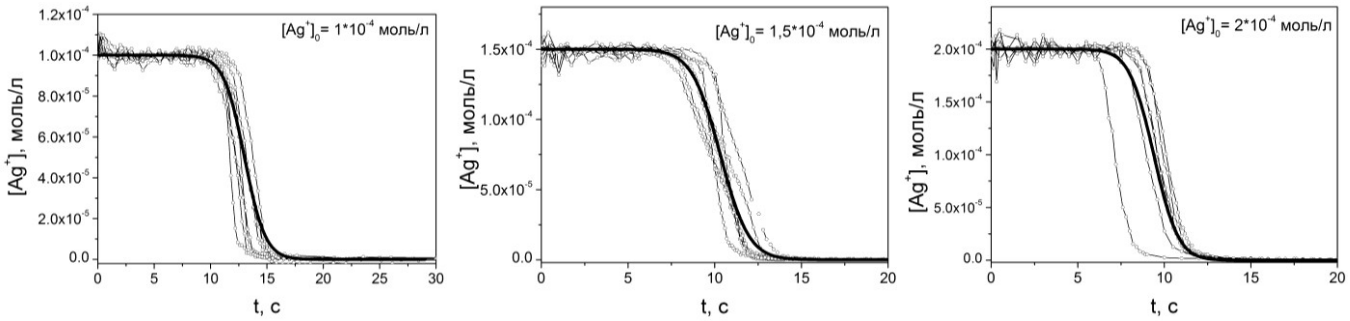


Рис. 3. Кінетичні криві відновлення іонів срібла гідразином за різних початкових концентрацій $AgNO_3$. Точки – експериментальні дані, лінії – розраховані за рівн. **FW-2**

Таблиця 1

Кінетичні параметри формування і розмір отримуваних у водних розчинах AgNPs

$[Ag^+]_0\times10^4$, моль/л	$[OH^-]_0\times10^4$, моль/л	$[N_2H_4]_0\times10^4$, моль/л	t_{ind}, с	$(d[Ag^+]/dt)_{max}\times10^5$, моль×л$^{-1}$×с$^{-1}$	$[Ag^+]_{max}\times10^5$, моль/л	$d\pm\Delta d$, нм
1	3	0,75	11 ± 2	3,2 ± 0,9	5,03 ± 0,01	22 ± 6
1,5			8,5 ± 1,5	6 ± 3	7,56 ± 0,03	19 ± 5
2			7,0 ± 2,5	9 ± 1	10,2 ± 0,2	16 ± 4
2,5			5 ± 2	14 ± 7	13,2 ± 0,5	15 ± 3
1	1,5	0,375	32 ± 4	1,4 ± 0,3	5,13 ± 0,03	19 ± 5
1,25			28 ± 2	1,5 ± 0,6	7,0 ± 0,4	20 ± 5
1,5			25 ± 5	1,6 ± 0,1	9,9 ± 0,3	25 ± 7
1,75			21 ± 2	1,7 ± 0,3	12,7 ± 0,3	25 ± 7
2			18 ± 3	1,9 ± 0,2	15,5 ± 0,1	25 ± 7
1	0,8	0,3	85 ± 15	0,1 ± 0,1	8,4 ± 0,3	37 ± 12
	1		64 ± 8	0,27 ± 0,07	7,7 ± 0,2	33 ± 10
	1,2		54 ± 3	0,45 ± 0,02	6,7 ± 0,6	30 ± 10
	1,4		45 ± 8	0,84 ± 0,06	6,0 ± 0,2	24 ± 8
	1,6		32 ± 6	1,2 ± 0,2	5,62 ± 0,04	20 ± 7
1	1,2	0,1	100 ± 20	0,14 ± 0,02	8,6 ± 0,3	34 ± 13
		0,15	68 ± 11	0,23 ± 0,02	8,1 ± 0,1	34 ± 14
		0,2	64 ± 6	0,4 ± 0,1	7,7 ± 0,2	30 ± 11
		0,25	56 ± 2	0,6 ± 0,2	7,1 ± 0,1	30 ± 9
		0,3	54 ± 3	0,45 ± 0,02	6,7 ± 0,6	30 ± 10
		0,35	39 ± 3	0,89 ± 0,26	6,4 ± 0,4	25 ± 7
		0,4	29 ± 3	0,9 ± 0,2	5,9 ± 0,5	21 ± 5

Слід зазначити, що похибка для розрахованих значень $k_{1,obs}$ є досить високою, що спричинено значною флуктуаційною чутливістю процесу нуклеації AgNPs, а тому в табл. 5 для $k_{1,obs}$ наведений діапазон значень – від найнижчого до найвищого.

Оскільки швидкість зародження нової фази є набагато нижчою порівняно з

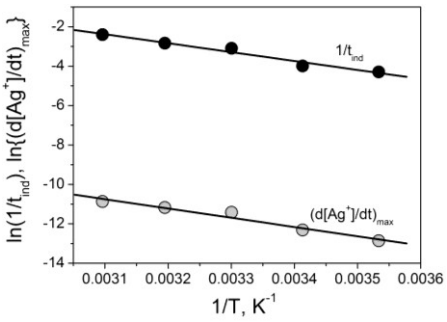


Рис. 4. Залежності швидкостей зародження та росту AgNPs від температури в координатах рівняння Арреніуса

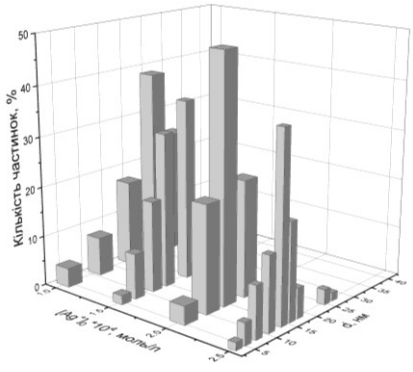
швидкістю росту наночастинок, то початкова ділянка кінетичної кривої відповідає стадії утворення зародків, а подальше швидке зменшення концентрації Ag^+ – стадії їх росту. Відповідно, час індукційного періоду можна вважати величиною, обернено пропорційною до швидкості нуклеації AgNPs. Тому за температурними залежностями $1/t_{ind}$ і $(d[Ag^+]/dt)_{max}$ (рис. 4) розраховані значення енергій активації (E_A) зародження та росту AgNPs, які становлять 38 ± 4 і 39 ± 5 кДж/моль відповідно.

Відомо, що однією з особливостей AgNPs є їх взаємодія з електромагнітним випромінюванням (явище поверхневого плазмонного резонансу, ППР). Причому характеристики спектрів поглинання розчинів AgNPs вказують на форму та розмір частинок. Для водних розчинів AgNPs відомі наступні кореляції між середнім діаметром (d) і полідисперсністю (PSD, Δd) частинок та значеннями частоти хвилі в максимумі ППР (ω_{max}) і ширини смуги ППР на половині її висоти ($\Delta\lambda$):

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

$$\lg(d \cdot \Delta\lambda) = 0{,}2 + 0{,}89 \cdot \lg(\Delta d \cdot \lambda_{max}) \quad (3)$$

Тому досліджені електронні спектри поглинання отриманих золів і виявлено, що всі розчини характеризуються однією чітко вираженою смугою ППР в області 390 – 430 нм, що вказує на сферичну форму отриманих AgNPs, а за значеннями λ_{max} і $\Delta\lambda$ розраховані d і Δd отриманих AgNPs (табл. 1). Для перевірки достовірності таких розрахунків окремі зразки досліджені з використанням TEM та XRD. Встановлено, що значення d та Δd, розраховані за спектрами поглинання та визначені за TEM-зображеннями добре узгоджуються між собою (рис. 5).



$[Ag^+]_0$, моль/л	$d \pm \Delta d$, нм	
	ППР	TEM
1×10^{-4}	22 ± 6	25 ± 10
$1{,}5\times10^{-4}$	19 ± 5	17 ± 8
2×10^{-4}	16 ± 4	15 ± 7
$2{,}5\times10^{-4}$	15 ± 3	14 ± 4

Рис. 5. Гістограми розподілу AgNPs за розміром. Таблиця – порівняння результатів розрахунків d і Δd за (2) – (3) та оптимізації гістограм функцією Гауса

При аналізі дифрактограми AgNPs, отриманих за $[AgNO_3]_0=2.5\times10^{-4}$ моль/л виявлено деяке розширення піків. Тому за рівнянням Шерера розраховано розмір кристалітів срібла, який становить 12 нм, що задовільно узгоджується із значеннями d і Δd, наведеними на рис. 5, і вказує на мінорний характер процесів коагуляції частинок.

«Зелений» синтез AgNPs. Одним з перспективних сучасних методів отримання золів срібла є так званий «зелений» синтез AgNPs, під час якого ролі відновника та стабілізатора об'єднані використанням одного багатофункціонального компонента.

Тут для синтезу AgNPs використано дирамноліпід RL–2 (RL) – продукт біосинтезу бактерій роду *Pseudomonas* загальної формули $C_{32}O_{13}H_{59}$. RL містить як карбоксильну, так і дві рамнозні функціональні групи, а також довгі вуглеводневі ланцюги, а тому одночасно може виконувати роль ліганда для іонів срібла, відновника Ag^+, і поверхнево-активної речовини, тобто стабілізатора AgNPs.

З використанням методу спектрофотометрії в УФ–видимому діапазоні досліджений вплив умов синтезу (вихідних концентрації OH^-, $AgNO_3$, RL і температури) на кінетику формування колоїдних розчинів срібла. Виявлено, що спектри всіх розчинів після завершення синтезу характеризуються чітким максимумом поглинання. Оскільки відношення значень біжучої та максимально досяжної оптичної густини пропорційне до конверсії реакції (a = O.D.$_t$/O.D.$_{max}$), то за спектрами ППР (рис. 6, а) побудовані кінетичні криві формування AgNPs (рис. 6, б, в).

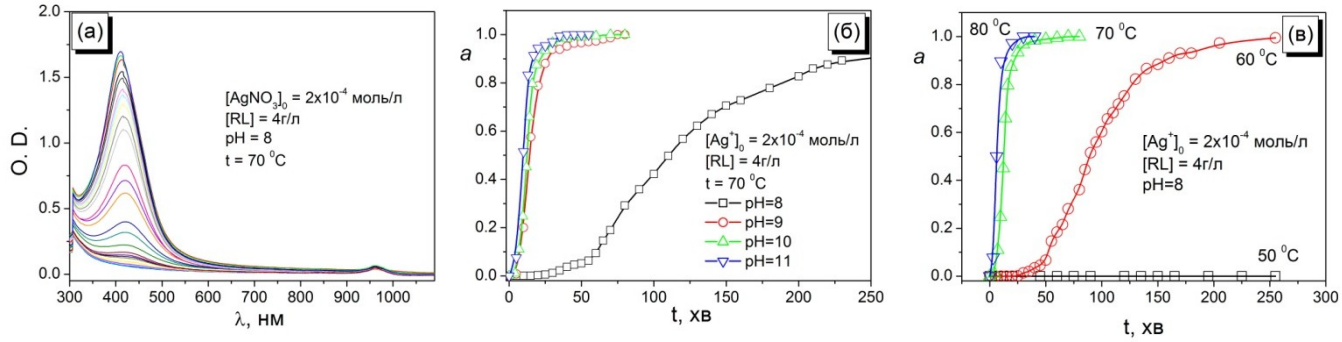


Рис. 6. Зміна спектрів поглинання розчину під час синтезу (а) та кінетичні криві формування AgNPs за різних значень pH (б) та температури (в)

Виявлено, що швидкість формування AgNPs значно залежить від pH та температури, що може бути спричинено природою RL (наявність карбоксильної групи, тобто ступінь дисоціації RL зростає з ростом pH), а також вказувати на високу енергію активації процесу. За кінетичними кривими розраховані значення t_{ind} і швидкості (da/dt) росту AgNPs. Встановлено, 1) що швидкість зародження AgNPs лінійно залежить від значень pH та вихідних концентрацій $AgNO_3$ і RL (рис. 7, а–в), що може вказувати на перший порядок реакції за цими реагентами; 2) значення енергії активації зародження та росту AgNPs (рис. 7, г) є досить високими і практично однаковими (135 ± 35 і 140 ± 40 кДж/моль відповідно), що виключає дифузійну природу процесу зародження нової фази та з високою ймовірністю вказує на однакову природу хімічних процесів, які відбуваються при зародженні і рості AgNPs.

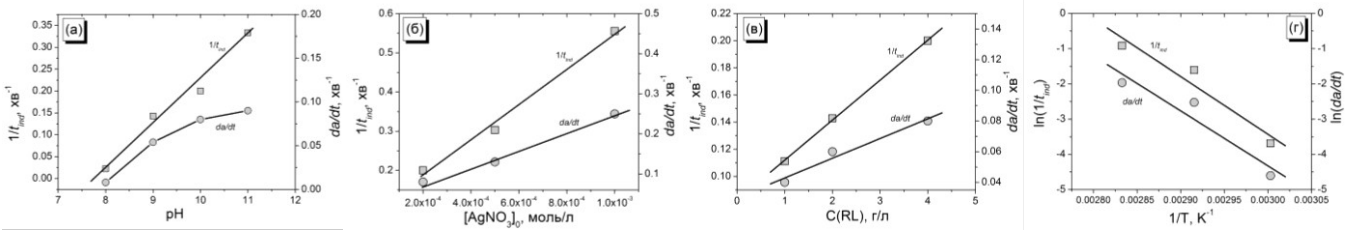


Рис. 7. Залежності швидкостей зародження і росту AgNPs від pH (а), вихідних концентрацій $AgNO_3$ (б) і RL (в) та температури (г)

AgNPs досліджені з використанням ТЕМ (рис. 8, а). При детальному аналізі мікрофотографій, отриманих при високій кратності збільшення, виявлено, що великі частинки оточені «хмарою» невеликих (1–4 нм) частинок (рис. 8 а, вставка). На основі ТЕМ–зображень побудовані гістограми розподілу частинок за розмірами (рис. 8, б) та розраховані значення середнього діаметру та PSD (табл. 2).

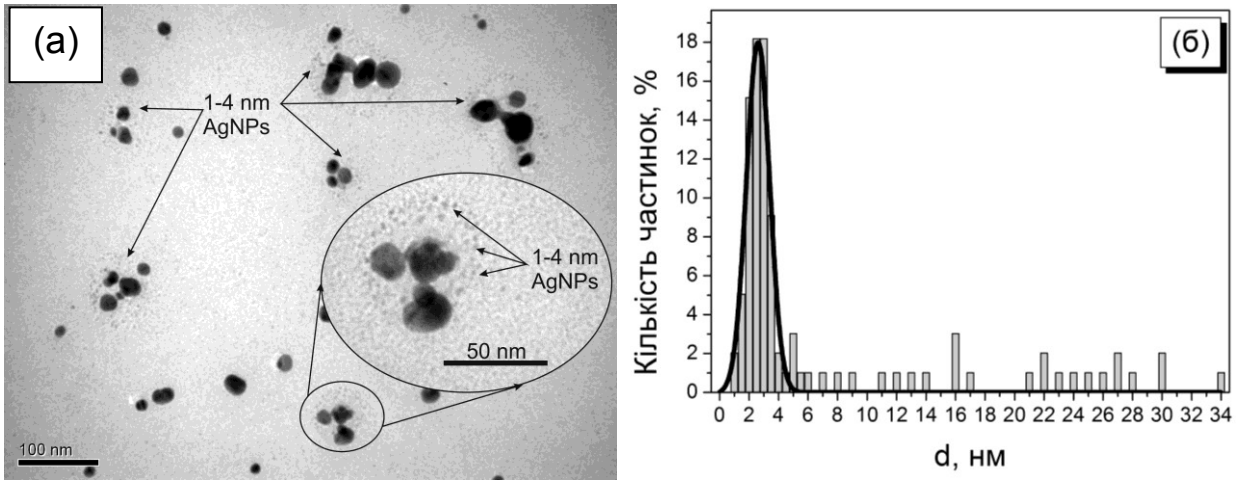


Рис. 8. ТЕМ–зображення (а) та гістограма розподілу частинок за розміром AgNPs, отриманих при 70 °С за вихідних концентрацій Ag^+ і RL рвних 2×10^{-4} моль/л і 4 г/л

Таблиця 2

Вплив умов синтезу на розмір отримуваних AgNPs

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

Як видно з даних табл. 2, збільшення концентрації іонів срібла практично не впливає на розмір отримуваних AgNPs – значення їх середнього діаметру і PSD є практично однаковими. Водночас, зі зниженням концентрації RL до 2 г/л спостерігається зростання Δd AgNPs, а при подальшому знижені концентрації стабілізатора разом з Δd зростає також і значення середнього діаметра частинок.

Для аналізу кінетики формування AgNPs в розчинах RL використані схеми **FW-2** (1), **FW-3** (4), **FW-4** (5) і **FW-4(a)** (6):

$$\begin{aligned} &A \xrightarrow{k1,\text{obs}} B \\ &A + B \xrightarrow{kg} 2B, \\ &B + B \xrightarrow{k3} C \end{aligned} \qquad \begin{cases} \dfrac{dA}{dt} = -k_{1,obs}A - k_g AB \\ \dfrac{dB}{dt} = k_{1,obs}A + k_g AB - 2k_3 B^2 \\ \dfrac{dC}{dt} = k_3 B^2 \end{cases} \tag{4}$$

$$\begin{aligned} &A \xrightarrow{k1,\text{obs}} B \\ &A + B \xrightarrow{kg} 2B \\ &B + B \xrightarrow{k3} C \\ &B + C \xrightarrow{k4} 1{,}5 \end{aligned}, \qquad \begin{cases} \dfrac{dA}{dt} = -k_{1,obs}A - k_g AB \\ \dfrac{dB}{dt} = k_{1,obs}A + k_g AB - 2k_3 B^2 - k_4 BC \\ \dfrac{dC}{dt} = k_3 B^2 + 0.5k_4 BC \end{cases} \tag{5}$$

$$\begin{aligned} &A \xrightarrow{k1,\mathrm{obs}} B \\ &A + B \xrightarrow{kg} 2B \\ &B + B \xrightarrow{k3} C \\ &A + C \xrightarrow{k4} 1{,}5C \end{aligned} \quad , \quad \begin{cases} \dfrac{dA}{dt} = -k_{1,obs} A - k_g AB - k_4 AC \\ \dfrac{dB}{dt} = k_{1,obs} A + k_g AB - 2k_3 B^2 \\ \dfrac{dC}{dt} = k_3 B^2 + 0.5 k_4 AC \end{cases} \tag{6}$$

Тут A – прекурсор, B – атом металу в складі наночастинки, C – агломерати.

Таблиця 3

Розраховані за схемами **FW-2**, **FW-3**, **FW-4** і **FW-4a** значення спостережуваних констант швидкостей формування AgNPs в розчинах рамноліпіду

$[Ag^+]_0$, моль/л	[RL], г/л	Параметр	**FW-2**	**FW-3**	**FW-4**	**FW-4a**
2×10^{-4}	4	$k_{1,obs}$, хв$^{-1}$	0.0032	0.004	—	—
		k_g, моль$^{-1}$·л·хв$^{-1}$	1890	1800	—	—
		k_3, моль$^{-1}$·л·хв$^{-1}$	—	190	—	—
		k_4, моль$^{-1}$·л·хв$^{-1}$	—	—	—	—
		RMS	4×10^{-6}	4×10^{-6}	—	—
5×10^{-4}	4	$k_{1,obs}$, хв$^{-1}$	0.006	0.004	—	—
		k_g, моль$^{-1}$·л·хв$^{-1}$	1260	1260	—	—
		k_3, моль$^{-1}$·л·хв$^{-1}$	—	200	—	—
		k_4, моль$^{-1}$·л·хв$^{-1}$	—	—	—	—
		RMS	6×10^{-6}	6×10^{-6}	—	—
10×10^{-4}	4	$k_{1,obs}$, хв$^{-1}$	0.008	0.007	—	—
		k_g, моль$^{-1}$·л·хв$^{-1}$	1300	1350	—	—
		k_3, моль$^{-1}$·л·хв$^{-1}$	—	0.01	—	—
		k_4, моль$^{-1}$·л·хв$^{-1}$	—	—	—	—
		RMS	1×10^{-5}	1×10^{-5}	—	—
2×10^{-4}	1	$k_{1,obs}$, хв$^{-1}$	0.007	0.0016	0.0016	0.0014
		k_g, моль$^{-1}$·л·хв$^{-1}$	830	1650	1680	1800
		k_3, моль$^{-1}$·л·хв$^{-1}$	—	960	980	2050
		k_4, моль$^{-1}$·л·хв$^{-1}$	—	—	0	540
		RMS	8×10^{-6}	4×10^{-6}	4×10^{-6}	3×10^{-6}
2×10^{-4}	2	$k_{1,obs}$, хв$^{-1}$	0.004	0.0023	0.0023	0.0016
		k_g, моль$^{-1}$·л·хв$^{-1}$	1300	1660	1650	1900
		k_3, моль$^{-1}$·л·хв$^{-1}$	—	440	430	1500
		k_4, моль$^{-1}$·л·хв$^{-1}$	—	—	0	1200
		RMS	5×10^{-6}	2.6×10^{-6}	2.6×10^{-6}	2×10^{-6}

Схема **FW-2** застосовується для опису кінетики формування MNPs за відсутності агломерації частинок. Водночас, схеми **FW-3**, **FW-4** і **FW-4**(**a**) враховують процеси агрегації наночастинок (k_3, 4), вторинної агломерації частинок (k_4, 5), а також автокаталітичний ріст агломератів (k_4, 6). В табл. 3 наведені спостережувані константи швидкостей відповідних реакцій, отримані в результаті оптимізації експериментальних кінетичних кривих. Виявлено, що за концентрації RL 4 г/л кінетичні криві задовільно описуються схемою **FW-2** – значення k_3 є низькими порівняно з k_g, величина

середнього квадратичного відхилення (RMS) не залежить від вибраної моделі, а розраховані за схемами **FW-2** і **FW-3** кінетичні криві формування AgNPs практично збігаються (рис. 9, а).

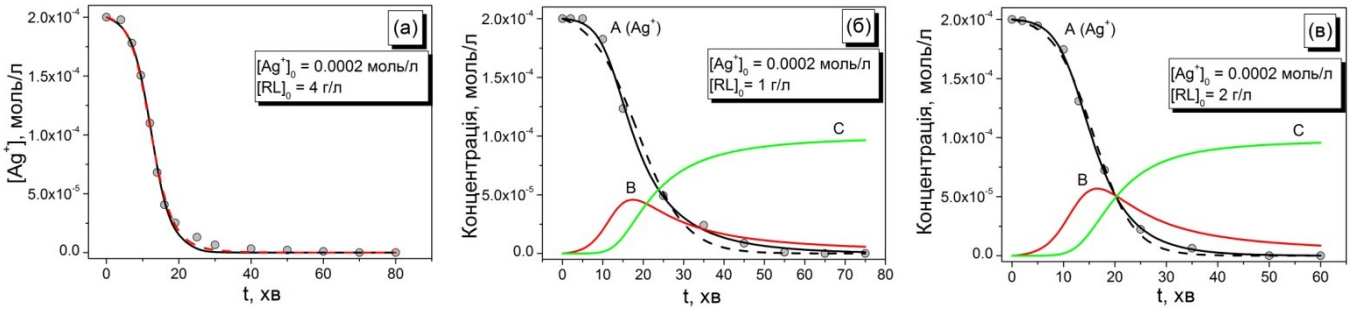


Рис. 9. Співставлення експериментальних кінетичних кривих (точки) відновлення Ag^+ RL з розрахованими за схемами **FW-2** (—) і **FW-3** (- -) (а) та розраховані за схемами **FW-2** (- -) і **FW-4a** (—) значення концентрацій A, B і C (б, в)

Водночас, при використанні для опису кінетики формування AgNPs за нижчих концентрацій RL схеми **FW-3**, значення RMS знижується вдвічі, а найнижче значення RMS спостерігається при оптимізації експериментальних даних за схемою **FW-4a**. Як видно з рис. 9 (б, в), кінетичні криві надзвичайно добре описуються за схемою **FW-4a**, тобто формування AgNPs за низьких концентрацій рамноліпіду відбувається через стадію утворення агломератів частинок з їх подальшим автокаталітичним ростом. Слід зазначити, що значення спостережуваних констант швидкостей зародження, росту, агрегації та вторинного автокаталітичного росту AgNPs не можуть бути прямо використані для оцінки розміру та концентрації отримуваних наночастинок через псевдо-гомогенне наближення, використане в моделях **FW**. Однак, варто звернути увагу на значення констант швидкості коагуляції (k_3) та вторинного автокаталітичного росту (k_4) наночастинок за концентрацій RL 1 та 2 г/л. Як видно з даних табл. 5, значення k_3 для низької концентрації RL є вищим, порівняно з k_g і k_4, що вказує на переважання процесів коагуляції в реакційній суміші. Водночас, при збільшенні концентрації RL до 2 г/л, різко зростає значення k_4, а k_3 – знижується. Тобто в даному випадку переважаючими є процеси росту (як первинного, так і вторинного) частинок.

Наведні міркування добре узгоджуються з результатами ТЕМ–досліджень отриманих AgNPs (табл. 4). Зниження концентрації RL в реакційній суміші до 2 г/л призводить до зростання полідисперсності частинок, яке спричинене автокаталітичним ростом агломератів (k_4), однак середній діаметр AgNPs практично не змінюється. При подальшому зниженні концентрації RL кількість ПАР в розчині стає недостатньою для стабілізації AgNPs, відповідно визначальними в системі є процеси агломерації (k_3) і разом з полідисперсністю зростає середній діаметр частинок.

Синтез CuNPs у водних розчинах

CuNPs синтезували відновленням $CuSO_4$ гідразином (0,2 моль/л) в лужному середовищі ($[NaOH]_0$ = 0,4 моль/л) за присутності Трилону Б (0,02 моль/л):

$$CuC_{10}H_{14}N_2O_8 + nN_2H_4 \Leftrightarrow C_{10}H_{14}N_2O_8^{2-} + [Cu(N_2H_4)_n]^{2+} \quad (7)$$

$$[Cu(N_2H_4)_n]^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu^0 + 2\,H_2O + (n-1)N_2H_4 + ½N_2 \quad (8)$$

Кінетику реакції досліджували за методом волюметрії. Встановлено, що найбільш прийнятною схемою для опису кінетичних кривих формування CuNPs є схема **FW-**

4(а), яка враховує процеси агрегації наночастинок (k_3), і автокаталітичний ріст агломератів (k_4) (рис. 10).

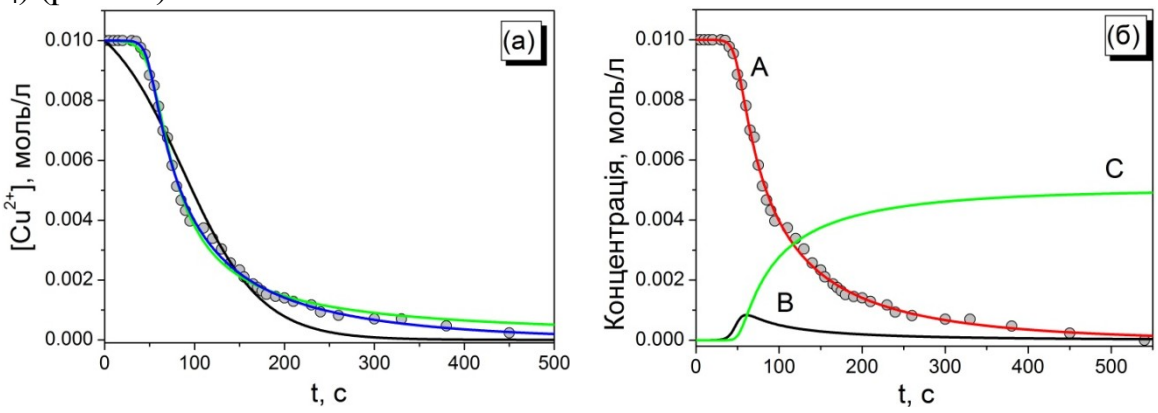
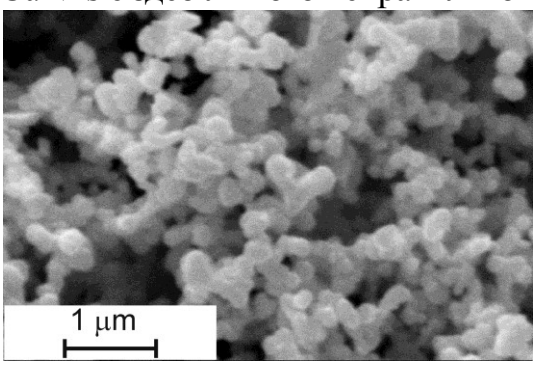
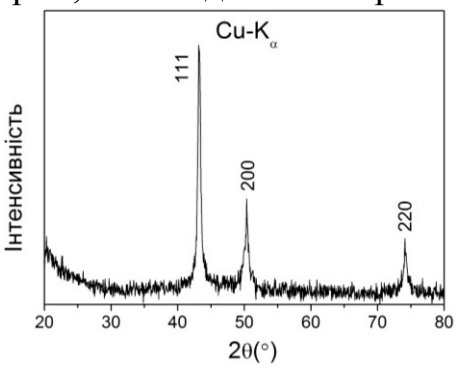


Рис. 10. Співставлення експериментальних кінетичних кривих формування CuNPs з розрахованими за схемами **FW-2** (—), **FW-3** (—), **FW-4** (—) і **FW-4a** (—) (а) та розраховані за схемою **FW-4a** значення концентрацій A, B і C (б). Точки – експериментальні дані, вихідна концентрація $CuSO_4$ – 0,01 моль/л

Таким чином, можна припустити, що формування CuNPs відбувається як послідовність перетворень «нуклеація – ріст – агломерація – вторинний ріст агломератів». Дане припущення добре узгоджується з результатами досліджень властивостей CuNPs. Так, з використанням SEM (рис. 11, а) і XRD (рис. 11, б) встановлено, що отримувані CuNPs є здебільшого неправильної форми, які складаються з кристалітів розміром ~18 нм.





$[Cu^{2+}]_0$, моль/л	$d \pm \Delta d$, нм
0,005	110 ± 20
0,01	170 ± 40
0,015	210 ± 70
0,02	250 ± 100

Рис. 11. SEM-зображення та дифрактограма CuNPs, отриманих за вихідної концентрації Cu^{2+} 0,01 моль/л

На основі співставлення отриманих результатів виявлена задовільна кореляція між значеннями розрахованих спостережуваних констант швидкостей реакцій схеми **FW-4a** і значеннями полідисперсності ($\Delta d/d$) CuNPs (рис. 12, а). Таку кореляцію можна пояснити наступним чином. Полідисперсність отримуваних наночастинок буде прямо пропорційною до швидкості коагуляції частинок і їх концентрації та обернено пропорційною до швидкостей їх первинного і вторинного росту. Концентрація CuNPs визначається швидкістю їх нуклеації ($k_{1,obs}\cdot[Cu^{2+}]_0$). Відповідно, $\Delta d/d$ буде визначатися виразом:

$$\Delta d / d \propto \prod k_{\text{n}} \text{, де } \prod k_{\text{n}} = \frac{k_{1,\text{obs}}[\text{Cu}^{2+}]_0 \cdot k_3}{k_2 \cdot k_4} \qquad (9)$$

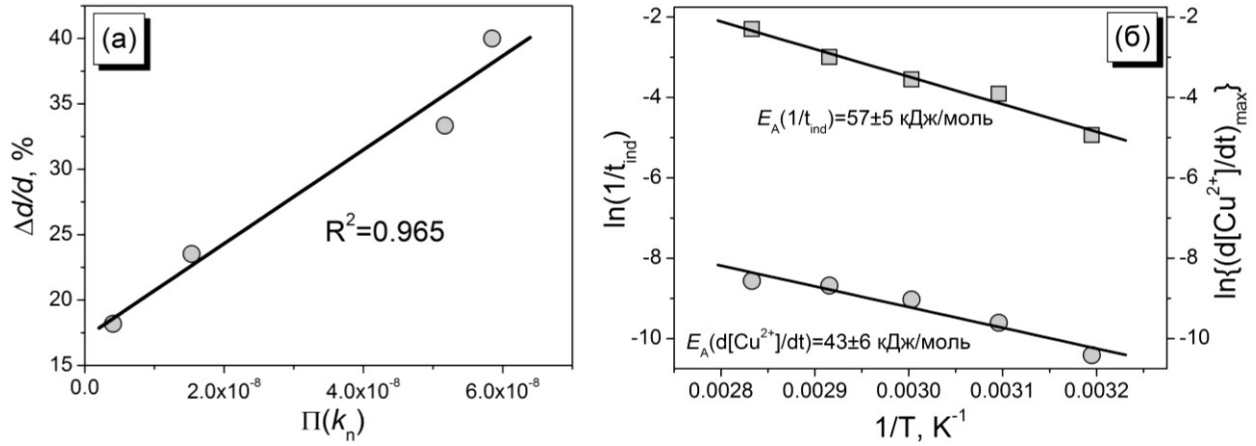


Рис. 12. Залежність полідисперсності CuNPs від співвідношення констант швидкостей зародження, росту та коагуляції частинок (а) та залежності швидкостей зародження та росту CuNPs від температури в координатах рівняння Арреніуса (б)

На основі температурних залежностей (рис. 12, б) швидкостей зародження ($1/t_{ind}$) та росту ($d[Cu^{2+}]/dt)_{max}$) CuNPs розраховані енергії активації відповідних процесів, які становлять 57±4 і 43±6 кДж/моль відповідно.

Синтез NiNPs у розчинах етиленгліколю

NiNPs синтезували за реакцією відновлення нікель ацетату гідразином (0,15 моль/л) за присутності натрій гідроксиду (0,06 моль/л):

$$2Ni(CH_3COO)_2 + 4NaOH + N_2H_4 = 2Ni^0\downarrow + 4CH_3COONa + 4H_2O + N_2\uparrow \quad (10)$$

Кінетика реакції досліджувалася за методом турбідиметрії. Виявлено, що швидкості зародження ($1/t_{ind}$) і росту ($(d(O.D.)/dt)_{max}$) NiNPs лінійно зростають зі збільшенням вихідної концентрації нікель ацетату (рис. 13).

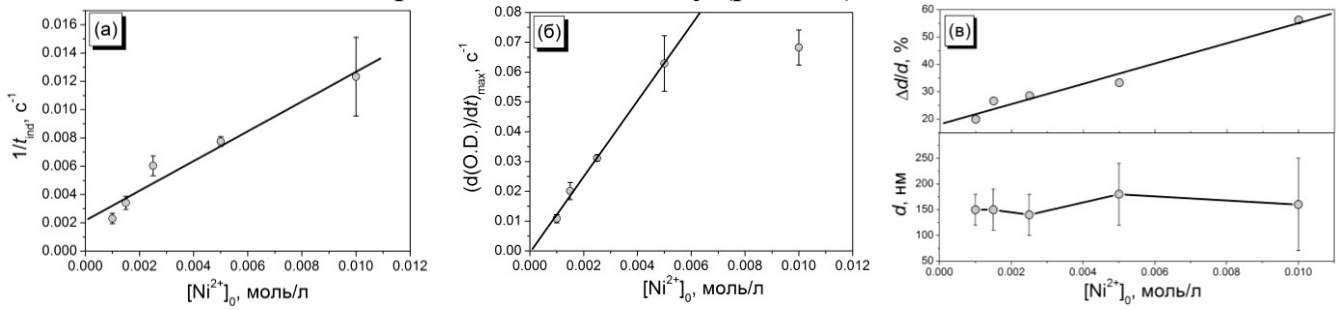


Рис. 13. Залежності швидкостей зародження (а) і росту (б), а також середнього діаметру і полідисперсності (в) NiNPs від початкової концентрації Ni^{2+}

Водночас, відхилення $(d(O.D.)/dt)_{max}$ від лінійної залежності при високій концентрації Ni^{2+} імовірно можна пояснити коагуляцією частинок. Дане припущення добре узгоджується з результатами досліджень NiNPs з використанням SEM та HRTEM. Як видно з рис. 13, в, середній діаметр NiNPs практично не залежить від вихідної концентрації $Ni(CH_3COO)_2$, однак значення $\Delta d / d$ монотонно зростає з ростом концентрації Ni^{2+}. Водночас, аналіз електронограм індивідуальних частинок (рис. 14) вказує на те, що NiNPs, отримані за низької концентрації $Ni(CH_3COO)_2$, є монокристалами, а за високої – агломератами.

На високу ймовірність агломерації частинок вказують також досить широкі піки на дифрактограмах (рис. 15, а), а також аналіз спектрів малокутового розсіювання Х–променів (рис. 15, б) отриманих NiNPs.

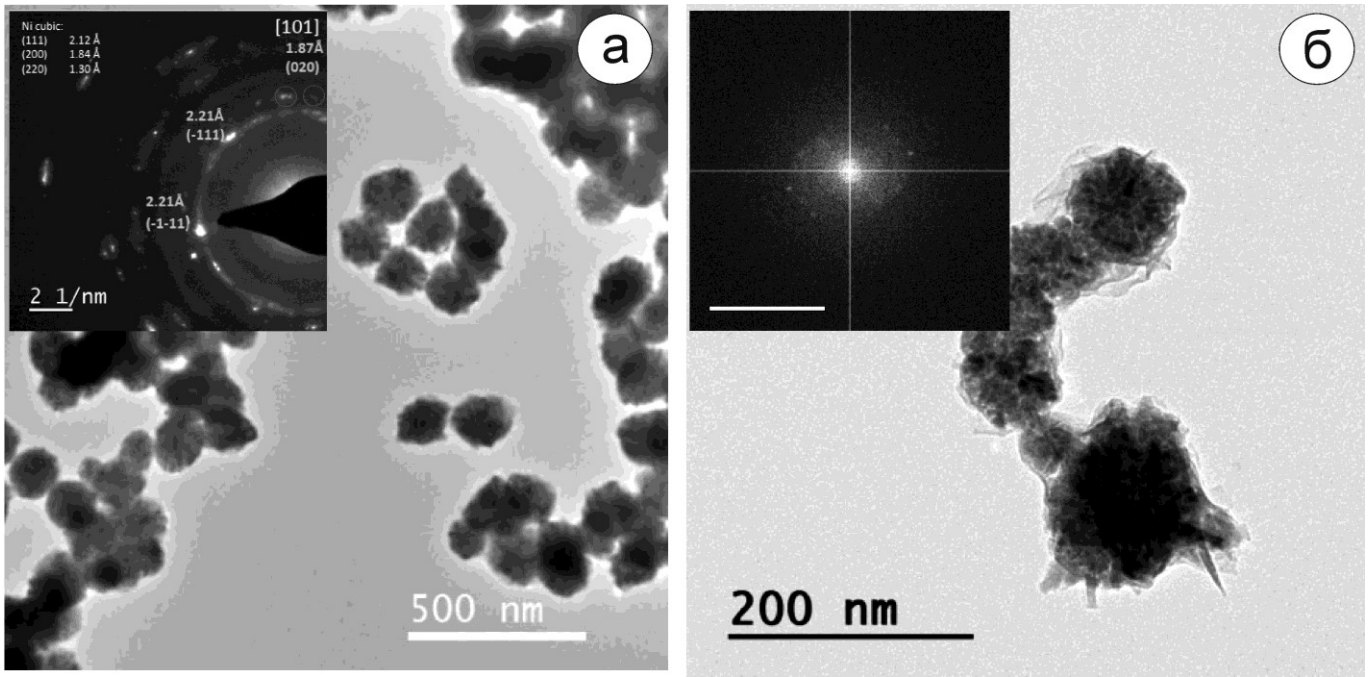


Рис. 14. ТЕМ–зображення NiNPs і електронограми індивідуальних частинок (вставка), отриманих за вихідних концентрацій Ni^{2+} 0,001 (а) і 0,01 (б) моль/л

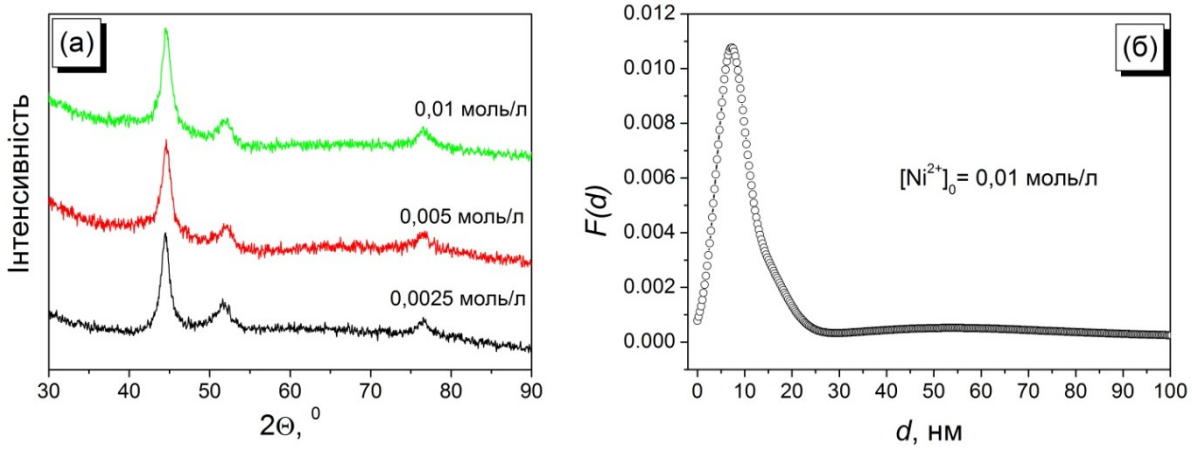


Рис. 15. Х–променеві дифрактограми NiNPs, отриманих за різної вихідної концентрації $Ni(CH_3COO)_2$ (а) та функція розподілу частинок (б)

Встановлено, що розмір кристалітів в досліджених зразках NiNPs практично не залежить від вихідної концентрації Ni^{2+} і знаходиться в межах 6 – 8,5 нм. Водночас, на кривих $F(d)$ (рис. 14, б) спостерігаються високі вузькі максимуми в інтервалі 5 – 8 нм, які відповідають розподілу первинних наночастинок нікелю та невисокі розмиті максимуми в інтервалі від 40 до 60,0 нм, які вказують на формування їх агрегатів.

На основі аналізу залежностей швидкостей зародження та росту NiNPs від температури встановлено, що значення енергії активації відповідних процесів становлять 122 ± 8 і 67 ± 6 кДж/моль відповідно.

На основі отриманих результатів можна підсумувати, що (1) використання схем **FW** для опису кінетики формування MNPs є цілком доцільним, оскільки такі схеми дозволяють на якісному рівні оцінити перебіг процесу – відповідність кінетичної кривої схемі **FW-2** з високою імовірністю вказує на відсутність агломерації наночастинок під час синтезу (і, відповідно, на формування колоїдних розчинів з вузьким PSD), а у випадку відповідності кінетичної кривої схемам **FW-3**, **FW-4** або **FW-4a** вже на стадії моніторингу процесу можна зробити висновок про високу полідисперс-

ність утворюваних частинок; (2) високі значення енергії активації нуклеації MNPs вказують на те, що в досліджуваних випадках процес зародження нової фази лімітується хімічним процесом – розкладом комплексу $[M(N_2H_4)_x](OH)_y$.

У **четвертому розділі** на прикладі реакції відновлення Ag^+ гідразином (10) проведений теоретичний аналіз термодинаміки та кінетики зародження і росту наночастинок металів в розчинах.

З використанням методів квантової хімії (DFT наближення, B3LYP / DGDZVP) проаналізовано термодинаміку елементарних стадій формування кластера Ag_4 за класичним (11) та ступеневим (12) механізмами:

$$Ag^+ + N_2H_4 \Leftrightarrow [Ag\ldots N_2H_4]^+ \quad (10.1)$$
$$[Ag\ldots N_2H_4]^+ + OH^- \rightarrow Ag^0 + N_2H_3^\bullet + H_2O \quad (10.2)$$

$$Ag^0 + Ag^0 \Leftrightarrow Ag_2^0 \quad (11.1)$$
$$Ag_2^0 + Ag^0 \Leftrightarrow Ag_3^0 \quad (11.2)$$
$$Ag_3^0 + Ag^0 \Leftrightarrow Ag_4^0 \quad (11.3)$$

$$Ag^0 + Ag^+ \rightarrow Ag_2^+ \quad (12.1)$$
$$Ag_2^+ + N_2H_4 + OH^- \rightarrow Ag_2^0 + N_2H_3^\bullet + H_2O \quad (12.1.a)$$
$$Ag_2^0 + Ag^+ \rightarrow Ag_3^+ \quad (12.2)$$
$$Ag_3^+ + N_2H_4 + OH^- \rightarrow Ag_3^0 + N_2H_3^\bullet + H_2O \quad (12.2.a)$$
$$Ag_3^0 + Ag^+ \rightarrow Ag_4^+ \quad (12.3)$$
$$Ag_4^+ + N_2H_4 + OH^- \rightarrow Ag_4^0 + N_2H_3^\bullet + H_2O \quad (12.3.a)$$

Таблиця 4

Термодинамічні параметри реакцій (10) – (12)

Реакція				ΔG^0, кДж/моль	ΔS^0, Дж/(моль·К)
(10.1) $Ag^+ + N_2H_4 \Leftrightarrow [Ag\ldots N_2H_4]^+$				–138.1	–102.1
(10.2) $[Ag\ldots N_2H_4]^+ + OH^- \rightarrow Ag^0 + N_2H_3^\bullet + H_2O$				–635.5	125.1
Реакція	ΔG^0, кДж/моль	ΔS^0, Дж/(моль·К)	Реакція	ΔG^0, кДж/моль	ΔS^0, Дж/(моль·К)
(11.1)	–106.3	–85.8	**(12.1)**	–123.0	–68.6
			(12.1.a)	–756.9	–5.8
(11.2)	–36.4	–62.3	**(12.2)**	–209.6	–83.3
			(12.2.a)	–584.9	–9.2
(11.3)	–101.7	–127.2	**(12.3)**	–248.1	–72.0
			(12.3.a)	–642.2	2.5

Виявлено (табл. 4), що формування кластера Ag_4 є ймовірним як за класичним (асоціація атомів), так і за ступеневим (приєднання катіона до незарядженого кластеру Ag_n^0 з подальшим відновленням зарядженого поліатомного катіона Ag_{n+1}^+) механізмами. Водночас, порівняння значень ΔG^0 для аналогічних стадій (відзначені кольором, табл. 4) вказує на вищу ймовірність асоціації Ag_n^0 з катіоном срібла.

Додатково проведено квантово-хімічні розрахунки шляхів мінімальних енергій стадій асоціації атома (чи іона) срібла та Ag_n^0 (*ab initio*, MP2/DGDZVP).

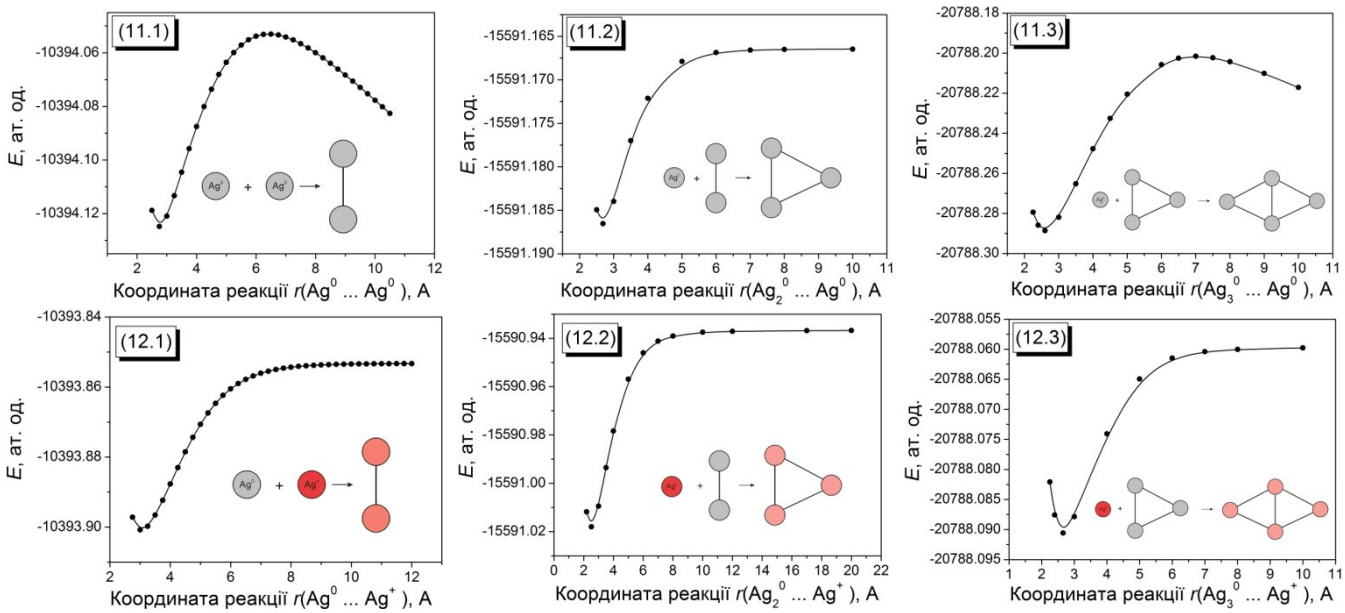


Рис. 16. Шляхи мінімальних енергій реакцій утворення кластерів Ag_n

Як видно з рис. 13, при розрахунках взаємодії незаряджених кластерів Ag_n^0 з катіоном срібла перехідний стан не виявлений. Відсутність перехідного стану спостерігається також і для реакції $Ag_2^0 + Ag^0$, яка є реакцією приєднання радикала до незарядженої частинки. Відсутність енергетичного бар'єру ймовірно може вказувавти на те, що такі реакції взаємодії незаряджених кластерів та заряджених частинок є дифузійно-контрольованими. Водночас, реакції Ag_n^0 (n=1,3) + Ag^0 відбуваються з помітною енергією активації.

Таким чином, отримані результати свідчать на користь припущення про ступеневий механізм нуклеації MNPs.

Зважаючи на отримані результати, можна припустити, що формування AgNPs в розчинах відбувається як послідовність перетворень:

$$Ag^+ + N_2H_4 + OH^- \rightarrow Ag^0 + N_2H_3^\bullet + H_2O \quad (13.1)$$
$$Ag^0 + Ag^+ \Leftrightarrow Ag_2^+ \quad (13.2)$$
$$Ag_2^+ + N_2H_4 + OH^- \rightarrow Ag_2^0 + N_2H_3^\bullet + H_2O \quad (13.3)$$
$$Ag_2^0 + Ag^+ \Leftrightarrow Ag_3^+ \quad (13.4)$$
$$Ag_3^+ + N_2H_4 + OH^- \rightarrow Ag_3^0 + N_2H_3^\bullet + H_2O \quad (13.5)$$
$$Ag_3^0 + Ag^+ \Leftrightarrow Ag_4^+ \quad (13.6)$$
$$Ag_4^+ + N_2H_4 + OH^- \rightarrow Ag_4^0 + N_2H_3^\bullet + H_2O \quad (13.7)$$
$$\ldots\ \ldots\ \ldots\ \ldots\ \ldots$$
$$Ag_{n-1}^0 + Ag^+ \Leftrightarrow Ag_n^+ \quad (13.8)$$
$$Ag_n^+ + N_2H_4 + OH^- \rightarrow Ag_n^0 + N_2H_3^\bullet + H_2O \quad (13.9)$$
$$Ag_n^0 + Ag^+ \Leftrightarrow Ag_{n+1}^+ \quad (13.10)$$
$$Ag_{n+1}^+ + N_2H_4 + OH^- \rightarrow Ag_{n+1}^0 + N_2H_3^\bullet + H_2O \quad (13.11)$$

Виведення кінетичного рівняння для такої послідовності реакцій є надзвичайно складним, тому прийняті додаткові припущення: (1) процеси асоціації Ag^+ і Ag_n^0 будуть переважати над процесами їх дисоціації, тобто реакції приєднання іонів срібла до Ag_n^0 є необоротними; (2) оскільки в розглянутій системі концентрація відновника є вищою порівняно з концентрацією іонів срібла, то зміною концентрації гідразину можна знехтувати. Відповідно, процес формування AgNPs можна записати як послідовність реакцій:

$A^0 \rightarrow A$ k_1 (14.1)

$A + A^0 \rightarrow A_2$ k_2 (14.2)

$A_2 + A^0 \rightarrow A_3$ k_3 (14.3)

… … … … …

$A_{n-1} + A^0 \rightarrow B_n$ (або nB) k_n (14.4)

$B + A^0 \rightarrow 2B$ k_g (14.5)

Тут A^0 – прекурсор (в даному випадку його концентрація буде пропорційною концентрації іонів срібла), A – відновлений атом металу в складі інтермедіатів A_2 – A_{n-1} і B – атом металу в складі критичного зародка (B_n) або наночастинки.

Реакціями (14.1) – (14.4) описано утворення критичного зародку B_n, при чому всі проміжні інтермедіати (A, A_2, A_3, A_{n-1}) вважаються частинками з *одним* реакційним центром, а утворений зародок B_n володіє ***n*** *каталітично активними* реакційними центрами. Після утворення критичного зародку починається автокаталітичний процес його росту (14.5). Схема (14) описується системою диференційних рівнянь:

$$\frac{d[A^0]}{dt} = -k_1[A^0] - k_2[A^0]\cdot[A] - k_3[A^0]\cdot[A_2] - \ldots - k_n[A^0]\cdot[A_{n\text{-}1}] - k_g[A^0]\cdot[B] \quad (15.1)$$

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1[A^0] - k_2[A^0]\cdot[A] \quad (15.2)$$

$$\frac{d[A_2]}{dt} = k_2[A^0][A] - k_3[A^0]\cdot[A_2] \quad (15.3)$$

$$\frac{d[A_3]}{dt} = k_3[A^0]\cdot[A_2] - k_4[A^0][A_3] \quad (15.4)$$

… … … … …

$$\frac{d[A_{n\text{-}1}]}{dt} = k_{n-1}[A^0]\cdot[A_{n\text{-}2}] - k_n[A^0][A_{n\text{-}1}] \quad (15.5)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = n\cdot k_n[A^0][A_{n\text{-}1}] + k_g[A^0]\cdot[B] \quad (15.6)$$

В схемі (14) є деяка невизначеність – чітко не вказана кількість стадій приєднання прекурсору до зростаючого кластера. Тому необхідно припустити, що концентрації проміжних частинок (A, A_2, A_3, A_{n-1}) в реакційній суміші є сталими:

$$k_2[A^0]\cdot[A] = k_3[A^0]\cdot[A_2] = k_4[A^0]\cdot[A_3] = \ldots = k_{n-1}[A^0]\cdot[A_{n\text{-}2}] = k_n[A^0]\cdot[A_{n\text{-}1}] = k_1[A^0] \quad (16)$$

Відповідно $k_2[A^0]\cdot[A] = k_3[A^0]\cdot[A_2] = \ldots = k_n[A^0]\cdot[A_{n\text{-}1}] = k_1[A^0]$, а отримана в результаті система диференційних рівнянь має вигляд схеми **FW-2**:

$$\frac{d[A^0]}{dt} = -n\cdot k_1[A^0] - k_g[A^0]\cdot[B] \quad (17.1)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = n\cdot k_1[A^0] + k_g[A^0]\cdot[B] \quad (17.2)$$

Отриманий результат вимагає докладного пояснення. Реакція (14.4) і рівняння (15.6) описують формування і перетворення критичного зародка, при чому, *накопичення критичних зародків* у системі описується першим доданком (15.6). Врахову-

ючи, що $k_n[A^0]\cdot[A_{n\text{-}1}] = k_1[A^0]$, зростання концентрації критичних зародків (*CN*) можна виразити як:

$$\frac{d[CN]}{dt} = n \cdot k_1[A^0] \text{ або } \frac{d[CN]}{dt} = k_{1,obs}[A^0] \quad (18)$$

В рівняння (18) підставимо відомий аналітичний вираз для $[A^0]$ і отримаємо:

$$\frac{d[CN]}{dt} = k_{1,obs} \times \frac{[A^0]_0}{1 + \frac{k_{1,obs}}{k_g[A^0]_0}\exp\left[k_g[A^0]_0 t\right]}, \quad (19)$$

Після інтегрування та спрощення (19) отримаємо:

$$[CN] = \frac{k_{1,obs}}{k_g} \times \ln\left(\frac{[A^0]_0 k_g}{k_{1,obs}}\right). \quad (20)$$

Зважаючи на те, що утворені зародки перетворюються в наночастинки, можна вважати, що рівняння (20) виражає концентрацію отриманих наночастинок. Рівн. (20) виражає деяку ефективну концентрацію, тобто загальну кількість атомів металу в утворених зародках. Відповідно, для визначення істинної концентрації наночастинок значення [*CN*] необхідно поділити на кількість *n* атомів в критичному зародкові. Для оцінки *n* розраховані значення [*CN*] порівняли із кількістю *N* утворених наночастинок (табл. 5):

$$n = \frac{[CN]}{[N]} \times N_A \quad (21)$$

Таблиця 5

Розраховані значення констант швидкостей зародження і росту нової фази, кількості атомів в критичних зародках, а також очікувані розміри AgNPs

$[Ag^+]_0\times10^4$, моль/л	$k_{1,obs}$, $с^{-1}$	k_g, л/моль/с	*n*	*d(TEM)*, нм	d_{calc}, нм	Примітка
1	$(1,4\pm0,7)\times10^{-4}$	235±7	10 – 18	2,0±1,2	2,2 – 2,7	AgNPs/ ЕГ
2	$(2,9\pm0,6)\times10^{-4}$	168±38	14 – 15	1,6±0,6	2,1 – 2,2	
1	$(2–6)\times10^{-7}$	$(12\pm3)\times10^3$	1 – 4	22 ± 6	34 – 54	AgNPs / вода
1,5	$(9–38)\times10^{-7}$	$(9,6\pm3,2)\times10^3$	2 – 11	19 ± 5	20 – 35	
2	$(16–85)\times10^{-7}$	$(8,5\pm2,2)\times10^3$	2 – 11	16 ± 4	18 – 32	
2,5	$(42–90)\times10^{-7}$	$(9\pm3)\times10^3$	3 – 8	15 ± 3	18 – 26	
1	$(2,7–12,5)\times10^{-7}$	$(3,8\pm0,8)\times10^3$	3 – 13	19 ± 5	20 – 35	
1,25	$(1–4)\times10^{-7}$	$(3,8\pm0,7)\times10^3$	1 – 5	20 ± 5	30 – 50	
1	$(1,5–7,5)\times10^{-7}$	$(4,0\pm0,1)\times10^3$	2 – 9	20 ± 7	25 – 40	
1	$(7–15)\times10^{-7}$	$(3,6\pm0,8)\times10^3$	9 – 22	21 ± 5	19 – 25	
2	$(3,2\pm0,6)\times10^{-3}$	1890±50	12 – 25	2,6±1,4	2,0 – 2,6	AgNPs/ RL
5	$(6\pm1)\times10^{-3}$	1260±60	14 – 24	2,6±1,3	2,1 – 2,5	
10	$(8\pm2)\times10^{-3}$	1300±70	12 – 19	2,6±1,2	2,2 – 2,6	

Як видно з даних табл. 5, значення кількості атомів в критичному зародкові срібла коливаються в широких межах – від 1 до 25, що спричинено високою похибкою при

розрахунку $k_{1,obs}$. Водночас, можна припустити, що критичним зародком срібла є кластер Ag_{13} – тобто перший «магічний кластер» срібла.

Відоме значення n=13 дозволяє вивести рівняння для розрахунку очікуваного середнього діаметру (d_{calc}) отримуваних наночастинок:

$$d_{calc} = 2 \times \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{k_g \cdot n \cdot [A^0]_0 M_{Ag}}{k_{1,obs} \cdot \pi \cdot \rho_{Ag} \cdot \ln\left(\frac{[A^0]_0 k_g}{k_{1,obs}}\right) \cdot N_A}} = 2 \times \sqrt[3]{\frac{3}{4} \frac{n \cdot [A^0]_0 M_{Ag}}{\pi \cdot \rho_{Ag} \cdot [CN] \cdot N_A}} \qquad (22)$$

Як видно з даних, наведених в табл. 4.8, розраховані за рівн. (4.45) значення очікуваного діаметру для наночастинок срібла та іридію задовільно узгоджуються з експериментально визначеними *d(TEM)*, що підтверджує адекватність запропонованої кінетичної моделі.

Кінетична модель росту AgNPs. Схема **FW-2** є надзвичайно спрощеною і повністю не розкриває механізм формування наночастинок, тому проведено аналіз кінетики росту наночастинок срібла у водних розчинах. Зважаючи нате, що (1) ріст AgNPs відбувається як гетерогенний каталітичний процес, активними центрами якого є атоми срібла на поверхні частинки і (2) концентрація AgNPs практично не змінюється впродовж стадії росту, ріст наночастинок срібла можна представити як:

1) приєднання іона срібла до зростаючої наночастинки (Ag_s)

$Ag_s + Ag^+ \rightarrow Ag_s\text{-}Ag^+$ (k_{Ag}) (23.1)

2) адсорбція молекули гідразину

$Ag_s\text{-}Ag^+ + N_2H_4 \rightarrow Ag_s\text{-}[Ag(N_2H_4)]^+$ (k_{N2H4}) (23.2)

3) розклад утвореного поверхневого комплексу в лужному середовищі

$Ag_s\text{-}[Ag(N_2H_4)]^+ + OH^- \rightarrow Ag_s + H_2O + N_2H_3^\bullet + Ag_s$ (k_{OH}) (23.3)

Топологія такої схеми відображається графом (рис. 17), вершинами якого є проміжні речовини схеми (23.1) – (23.3), а ребрами – частоти b_{ij} переходу із одної вершини (j) в другу (i).

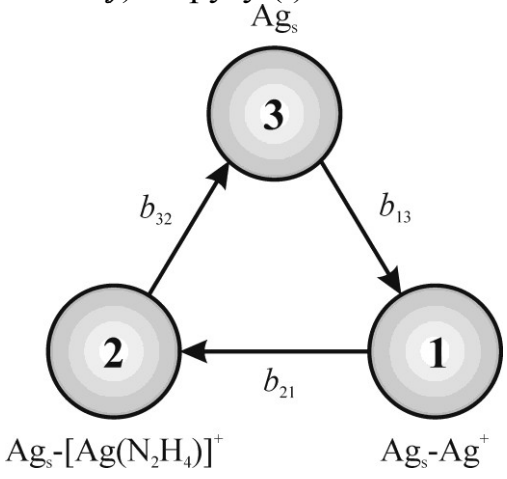


Рис. 17. Граф росту AgNPs

Частоти b_{ij} є елементами кінетичної матриці:

$$B = \begin{pmatrix} b_{11} & 0 & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & 0 \\ 0 & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix}, \qquad (24)$$

при чому діагональні елементи матриці рівні сумі елементів стовпця з оберненим знаком.

Ненульові елементи кінетичної матриці:

$b_{13} = k_{Ag}[Ag^+]$; $b_{21} = k_{N2H4}[N_2H_4]$; $b_{32} = k_{OH}[OH^-]$

Наведений граф містить лише один маршрут, який реалізує сумарну реакцію:

$$Ag^+ + N_2H_4 + OH^- \rightarrow Ag^0 + N_2H_3^\bullet + H_2O$$

Відповідно, швидкість сумарної реакції за цим маршрутом визначається як (25), (26), де M_i – додаткові мінори вершин графу, які є визначниками матриць, отриманих із вихідної матриці (24) шляхом видалення i–^{их} рядка і стовпця.

$$\upsilon^0 = \frac{\Delta}{M_1 + M_2 + M_3}, \text{ де } \Delta = k_{Ag}\cdot k_{N2H4}\cdot k_{OH}\cdot[Ag^+]\cdot[N_2H_4]\cdot[OH^-] \quad (25)$$

$$\upsilon^0 = \frac{k_{Ag}k_{N2H4}k_{OH}\cdot[Ag^+][N_2H_4][OH^-]}{k_{Ag}k_{OH}\cdot[Ag^+][OH^-] + k_{Ag}k_{N2H4}\cdot[Ag^+][N_2H_4] + k_{N2H4}k_{OH}\cdot[N_2H_4][OH^-]} \quad (26)$$

Вираз (26) визначає швидкість відновлення іонів срібла на одиниці площі поверхні, тобто швидкість процесу (υ) буде залежати від площі поверхні *S* всіх AgNPs:

$$\upsilon = -d[Ag^+]/dt = \upsilon^0\cdot S \quad (27)$$

S є функцією часу, яку можна виразити як функцію концентрацій іонів срібла $[Ag^+]_t$ і концентрації *N* наночастинок:

$$S = \pi\cdot d^2\cdot N,\ d = \left[\frac{6V_{Ag}}{\pi N}\left([Ag^+]_0 - [Ag^+]_t\right)\right]^{1/3},\ (V_{Ag} = M_{Ag}/\rho_{Ag})$$

Відповідно, швидкість росту AgNPs описується рівнянням:

$$\frac{1}{\upsilon} = \frac{1}{k_{Ag}\cdot[Ag^+]\times S} + \frac{1}{k_{N2H4}\cdot[N_2H_4]\times S} + \frac{1}{k_{OH}\cdot[OH^-]\times S} \quad (28)$$

Для оцінки кінетичних параметрів росту AgNPs використані експериментальні дані, наведені в табл. 2.

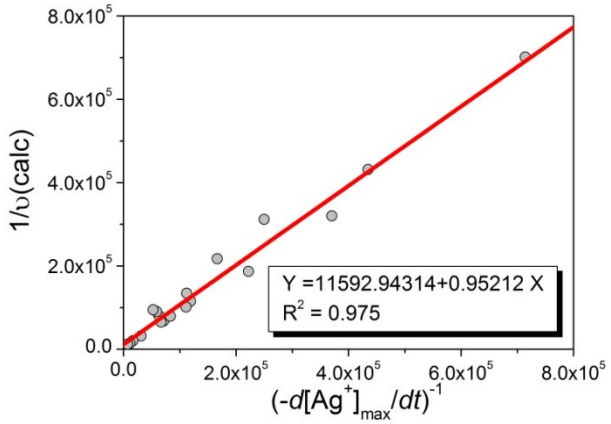


Рис. 18. Співставлення експериментальних даних з розрахованими за рівн. (28)

Розраховані константи швидкостей елементарних реакцій (23) становлять:

k_{Ag} = 600±1000 м$^{-2}\cdot$с$^{-1}$,
k_{N2H4} = 13±2 м$^{-2}\cdot$с$^{-1}$,
k_{OH} = 1,0±0,3 м$^{-2}\cdot$с$^{-1}$.

Як видно з рис. 18, розраховані та експериментальні значення максимальних швидкостей реакції добре узгоджуються між собою у всьому дослідженому діапазоні концентрацій вихідних реагентів, що вказує на адекватність запропонованої моделі.

П'ятий розділ дисертаційної роботи присвячений дослідженню кінетики формування наночастинок срібла і нікелю за умов їх гетерогенної нуклеації.

Синтез AgNPs за присутності центрів кристалізації. Досліджений вплив концентрації $AgNO_3$ та центрів кристалізації (ЦКр) на кінетику формування та властивості AgNPs. Як ЦКр використані попередньо синтезовані AgNPs розміром 15 нм.

Виявлено, що за присутності ЦКр процес відбувається практично без індукційного періоду (рис. 19, а), а кінетичні криві добре описуються звичайним автокаталітичним рівнянням (рис. 19, б):

$$A + B \xrightarrow{k} 2B, \text{ де } A = Ag^+,\ B = Ag^0 \quad (29)$$

$$\ln\frac{a}{1-a} = k[A]_0 t - \ln\left(\frac{[A]_0}{[B]_0}\right), \text{ де } a = O.D._t/O.D._{max} \quad (30)$$

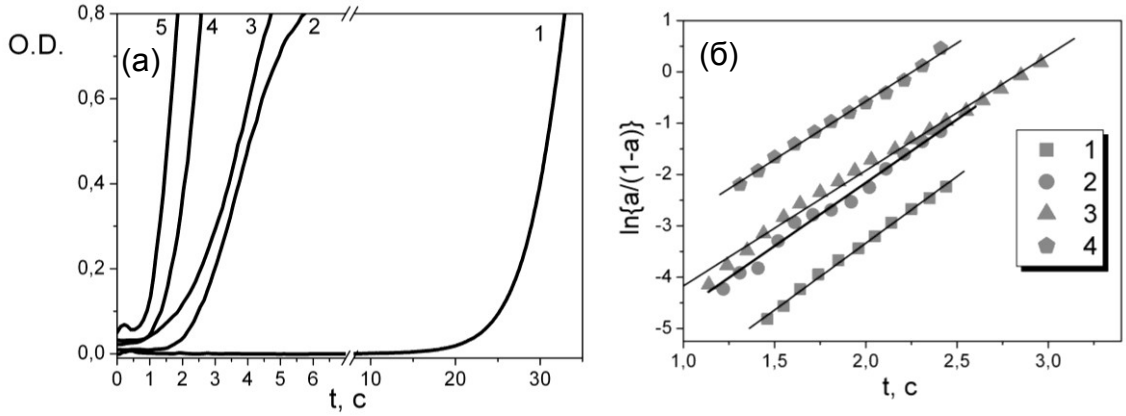


Рис. 19. Зміна оптичної густини (O.D.) золів срібла з часом при різних концентраціях зародків кристалізації (а) та анаморфози кінетичних кривих вкоординатах (30) (б)

Середній діаметр AgNPs оцінювали за спектрами ППР отриманих золів (рівн. 2). Виявлено (табл. 6), що експериментально визначені значення діаметру AgNPs добре узгоджуються із розрахованими за рівнянням (31):

$$d_{\text{theor}} = d(ЦКр)\left(\frac{[\text{Ag}^+]_0}{[\text{Ag}]^0_{\text{ЦКр}}}\right)^{1/3} \qquad (31)$$

Таблиця 6

Властивості AgNPs, синтезованих за присутності центрів кристалізації

$[Ag^+]_0\times10^4$, моль/л	$[ЦКр]\times10^{-12}$, $л^{-1}$	d_{theor}, нм	d_{exp}, нм
1	2	93	100
1	5	70	77
1	10	54	52
1	20	43	40
1,5	5	80	90
2	5	87	90
2,5	5	93	85

Таким чином, можна зробити висновок, що такий спосіб синтезу AgNPs є прогнозованим і контрольованим.

Синтез NiNPs в розчинах вода / етиленгліколь. Досліджений вплив вихідної концентрації прекурсору, температури та складу розчинника на властивості NiNPs, отримуваних відновленням $Ni(OH)_2$ гідразином в розчинах вода / ЕГ. Виявлено, що розмір NiNPs, а також розмір кристалітів майже не залежать від концентрації прекурсору і температури, однак зростають із зменшенням вмісту ЕГ (табл. 7).

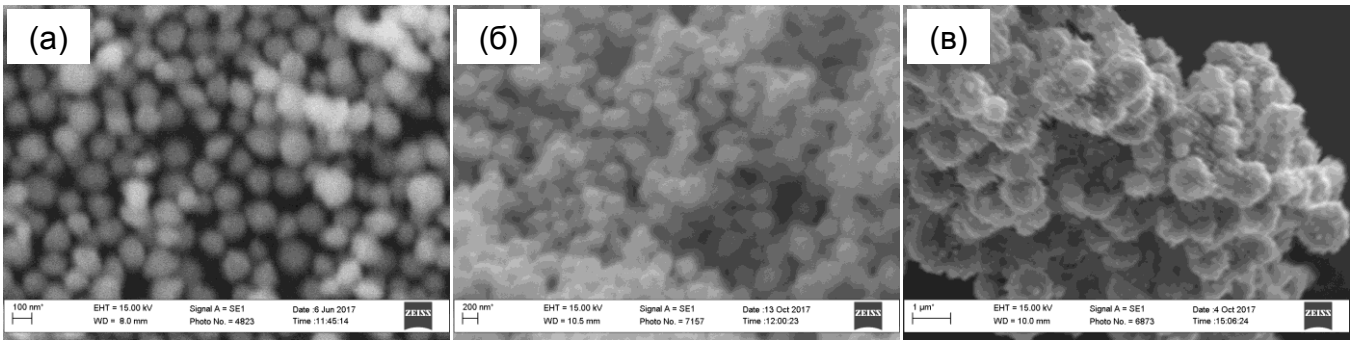


Рис. 20. SEM–зображення NiNPs, отриманих за вмісту ЕГ 56 (а), 10 (б), 5 (в) % об.

Таблиця 7

Діаметр (*d*) і розмір кристалітів (*L*) NiNPs, отриманих за різних умов

$C_0(Ni^{2+})$, моль/л	t, °C	Вода, % об.	ЕГ, % об.	*d*, нм	*L*, нм
0,139	70	44	56	120±25	14
0,278	70	44	56	120±35	12
0,555	70	44	56	140±40	13
0,555	50	44	56	170±70	10
0,555	90	44	56	130±40	13
0,555	70	11	89	140 ± 50	13
0,555	70	22	78	120 ± 40	14
0,555	70	44	56	140 ± 40	13
0,555	70	56	44	130 ± 50	–
0,555	70	67	33	140 ± 50	13
0,555	70	80	20	200 ± 70	15
0,555	70	90	10	200 ± 50	17
0,555	70	95	5	50 – 1300	20
0,555	70	100	0	20 – 1500	20

Так, середній діаметр і полідисперсність NiNPs в діапазоні концентрацій ЕГ від 33 до 89 % практично не змінюється, Причому отримувані NiNPs є монокристалами (рис. 21).

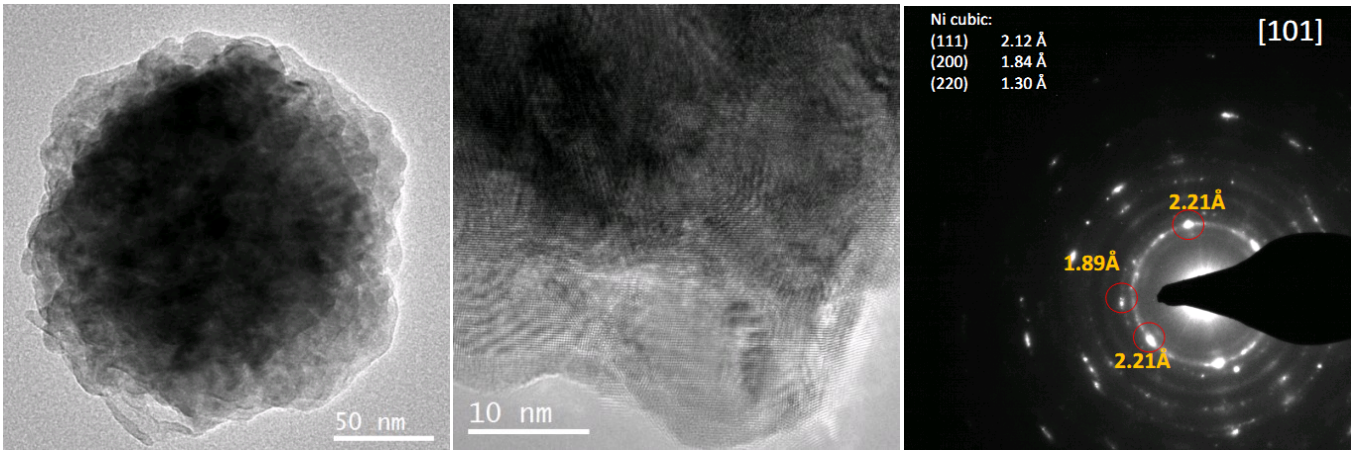


Рис. 21. TEM та HRTEM зображення NiNPs, отриманих за вмісту ЕГ 56 % об.

Водночас, спостерігається стрімке зростання розмірів NiNPs при зменшенні концентрації ЕГ від 10 до 5 % об. Отримувані NiNPs є агломератами з середнім діаметром ~500 нм і високою полідисперсністю. Схожа картина спостерігається також і для розміру кристалітів отриманих частинок – вони практично не змінюються і знаходяться в межах 12 – 14 нм і зростають при зниженні концентрації ЕГ нижче 10 % об. Тобто, властивості отримуваних NiNPs повністю визначаються складом розчинника.

З використанням XRL і UV/vis-спектроскопії встановлено, що як у воді, так і в суміші вода / ЕГ Ni^{2+} кількісно осаджується NaOH з утворенням аморфного $Ni(OH)_2$. Водночас, при додаванні N_2H_4 до утвореного золю в сумішах вода/ЕГ спостерігається часткове розчинення осаду, а спектри поглинання фільтратів (рис. 22, а) вказують на утворення в реакційному середовищі розчинного комплексу $[Ni(N_2H_4)_x]^{2+}$.

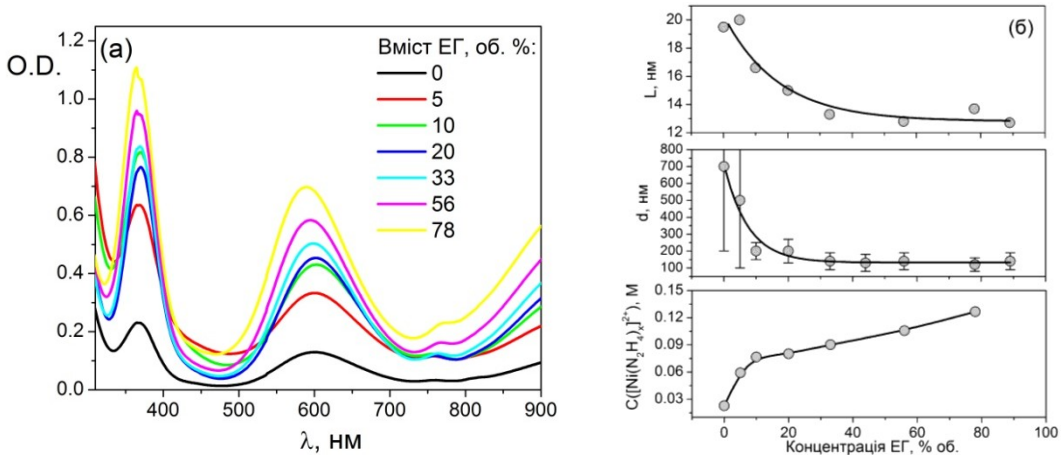


Рис. 22. Спектри поглинання фільтратів суспензії $Ni(OH)_2$ (а) та залежності розміру кристалітів, середнього діаметру NiNPs і концентрації $[Ni(N_2H_4)_x]^{2+}$ (б) від концентрації ЕГ

Аналіз отриманих даних виявив цікаві кореляції між розчинністю $Ni(OH)_2$ та властивостями NiNPs. Як бачимо, з ростом розчинності $Ni(OH)_2$ зменшується розмір NiNPs та кристалітів (рис. 22, б).

За методом волюметрії досліджений вплив вихідної концентрації прекурсору та температури на кінетику формування NiNPs. Виявлено (рис. 23, а), що кінетичні криві процесу складаються з 3 ділянок: 1) індукційний період; 2) швидке виділення газу, тобто ріст NiNPs; 3) розклад надлишку гідразину. Розраховані параметри процесу – тривалість індукційного періоду та швидкість росту наночастинок. Виявлено, що порядки реакцій зародження та росту NiNPs становлять 0.3 та 1 (рис. 23, б). Також встановлено, що енергія активації зародження і росту наночастинок є досить низькими і практично однаковими – біля 40 кДж/моль (рис. 23, в).

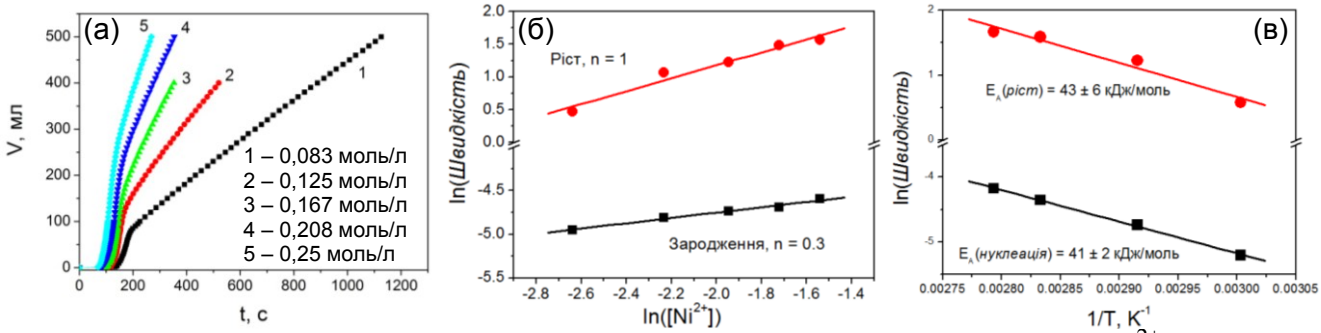


Рис. 23. Кінетичні криві формування NiNPs за різних концентрацій Ni^{2+} (а) та залежності швидкостей нуклеації і росту NiNPs від концентрації Ni^{2+} (б) та температури (в)

Зважаючи на те, що (1) швидкість нуклеації NiNPs не залежить від концентрації прекурсора; (2) енергія активації зародження є втричі нижчою, ніж E_A нуклеації NiNPs за умов їх гомогенної нуклеації; (3) NiNPs є неідеальними монокристалами, формування наночастинок нікелю можна представити як послідовність перетворень:

1) часткове розчинення гідроксиду нікелю та модифікація його поверхні комплексом $[Ni(N_2H_4)_x](OH)_{2(surface)}$:

$$Ni(OH)_2 + xN_2H_4 \Leftrightarrow [Ni(N_2H_4)_x](OH)_{2(solv)}$$

2) розклад $[Ni(N_2H_4)_x](OH)_2$ на поверхні частинок $Ni(OH)_2$ і формування зародків Ni_n^0:

$$[Ni(N_2H_4)_x](OH)_{2(surface)} \rightarrow Ni^0 + xN_2 + (2x\text{-}1)H_2 + 2H_2O;$$

3) ріст зародків від поверхні завдяки їх взаємодії з $[Ni(N_2H_4)_x](OH)_{2(solv)}$:

$Ni_n^0 + [Ni(N_2H_4)x_3](OH)_{2(solv)} \rightarrow Ni_{n+1}^0 + xN_2 + (2x-1)H_2 + 2H_2O$;

4) ріст наночастинок нікелю від поверхні:

$Ni_{n+m}^0 + [Ni(N_2H_4)_x](OH)_{2(solv)} \rightarrow NiNP$.

Шостий розділ присвячений синтезу біметалевих наноструктур Ni-Co, Ni-Cu і Ni-Ag.

Синтез Ni-Co-NPs. Ni-Co-NPs отримували відновленням свіжоприготовленої суміші $Ni(OH)_2$ і $Co(OH)_2$ гідразином в розчині вода/ЕГ при 70 °С. Для моніторингу кінетики реакції обрано метод волюметрії. Виявлено (рис. 24, а, б), що всі кінетичні криві є S–подібними і складаються з 3 ділянок, які відповідають зародженню (I, ін.-дукційний період), росту наночастинок (II) та каталітичного розкладу гідразину (III). Встановлено, що швидкість зародження Ni-Co-NPs лінійно знижується зі зменшенням вмісту нікелю в реакційній суміші, а швидкість росту різко зростає у випадку біметалевих наночастинок (рис. 24, в).

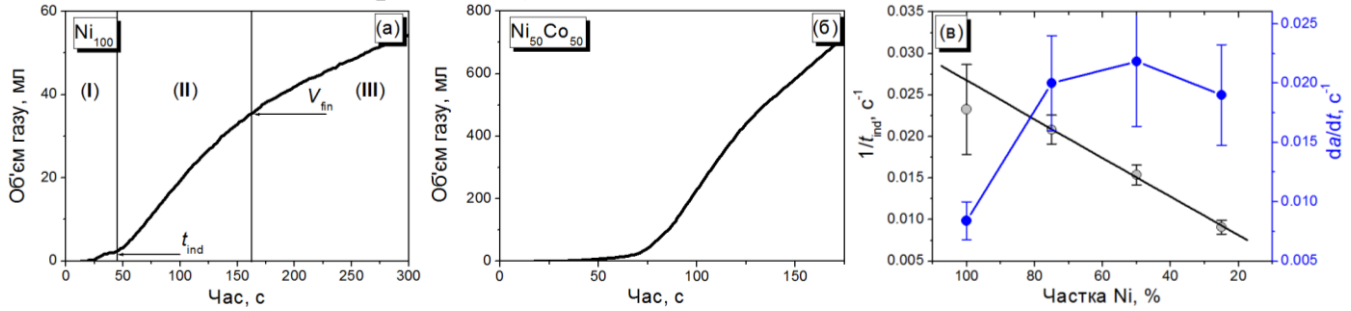


Рис. 24. Кінетичні криві формування Ni-Co-NPs (а, б) та залежності швидкостей зародження і росту Ni-Co-NPs від вмісту Ni в реакційній суміші (в)

З використанням SEM встановлено, що розмір та полідисперсність Ni-Co-NPs зменшуються зі збільшенням фракції Co до 50 % і зростають за його вмісту 75 %. Також слід зазначити, що в трьох перших випадках PSD описується функцією Гауса, а у випадку $Ni_{25}Co_{75}$ – логнормальною функцією (рис. 25).

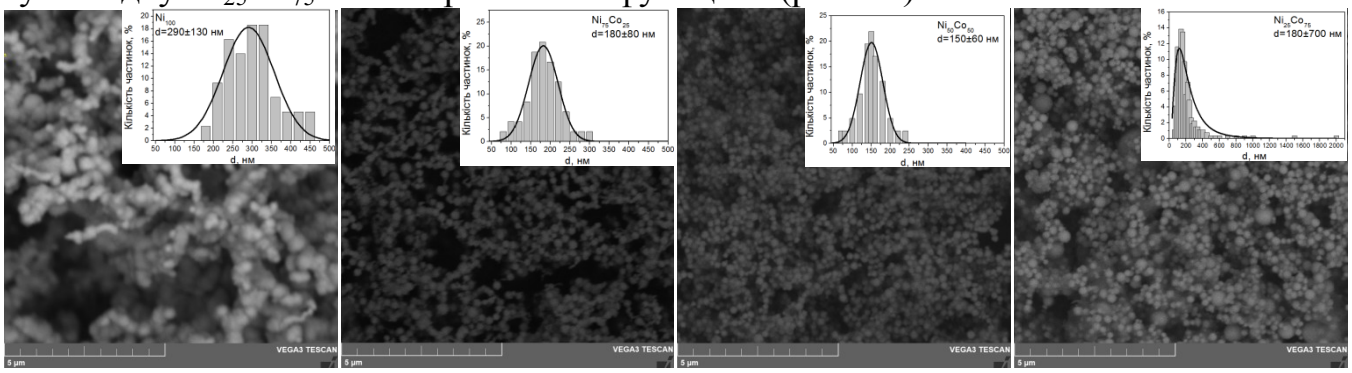
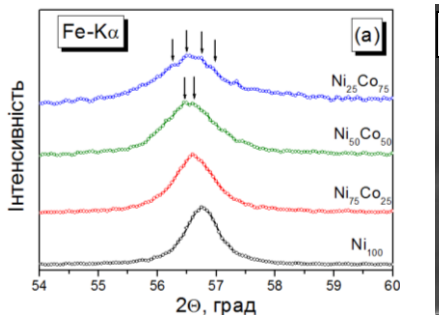
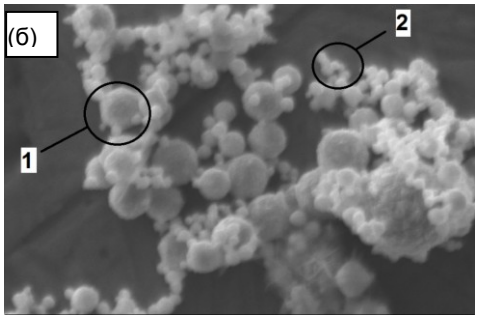


Рис. 25. SEM–зображення Ni-Co-NPs





№	Вміст, % мас.	
	Ni	Co
1	44±5	56±5
2	81±7	19±7

Рис. 26. Х–променеві дифрактограми Ni-Co-NPs (а) та SEM-зображення $Ni_{25}Co_{75}$, яке використане для аналізу складу різних фракцій частинок (б)

Аналіз піків XRD Ni-Co-NPs (рис. 26, а) вказує на їх розщеплення, яке може бути результатом співіснування двох або більше бінарних фаз з різним співвідношенням Ni/Co. Таке припущення підтверджується елементним аналізом різних фракцій частинок зразка $Ni_{25}Co_{75}$ (рис. 26, б) – мікронні частинки містять більшу кількість кобальту порівняно з частинками нанометрового розміру.

Таким чином можна припустити наступну схему формування Ni-Co-NPs:

1. Оскільки швидкість нуклеації лінійно залежить від вмісту нікелю, то зародження буде відбуватися через утворення і розклад комплексу нікель-гідразин. Co^{2+} також може утворювати комплексні сполуки з гідразином, однак такі комплекси є менш стійкі порівняно з нікелем, тобто $Co(OH)_2$ не бере участь в процесі нуклеації.

2. Після формування зародків починається каталітичний розпад гідразину, який є багатостадійним процесом, під час якого утворюється велика кількість короткоживучих активних частинок, які здатні відновлювати гідроксид кобальту. Тобто, у випадку $Ni_{25}Co_{75}$ спочатку формуються частинки, багаті нікелем, після чого йде поступове відновлення $Co(OH)_2$. І, в результаті, утворюється полідисперсний порошок.

Синтез Ni-Cu-NPs. Для синтезу Ni-Cu-NPs обраний «*one-pot*» метод синтезу, який включає (1) змішування розчинів $Ni(CH_3COO)_2$ і $Cu(CH_3COO)_2$ в етиленгліколі; (2) осадження гідроксидів металів гідроксидом натрію і (3) відновлення отриманої пульпи надлишком гідразину:

$$xNi^{2+} + (1–x)Cu^{2+} + 2xNaOH \rightarrow xNi(OH)_2 \times (1–x)Cu(OH)_2 + 2xNa^+$$

$$xNi(OH)_2 \times (1–x)Cu(OH)_2 + ½N_2H_4 \rightarrow Ni_xCu_{(1–x)} + 2H_2O + ½N_2$$

З використанням XRD встановлено, що отримані зразки є двофазними, при чому за зміною параметрів гратки фаз можна припустити утворення твердих розчинів нікелю в міді та міді в нікелю (табл. 8) – 3і зростанням вмісту міді в зразках спостерігається деяке збільшення параметрів ґратки для Cu та зменшення параметрів ґратки для Ni.

Таблиця 8

Структурні характеристики отриманих Ni-Cu-NPs

Параметр	**Зразок**		
	$Ni_{80}Cu_{20}$	$Ni_{75}Cu_{25}$	$Ni_{50}Cu_{50}$
Розмір частинок (SEM), нм	30–100	25–60	25–70
Вміст Ni (XRD), % мас.	78.1(4)	70.1(7)	43(2)
Параметр ґратки (Ni), Å	3.5274(2)	3.5341(5)	3.560(4)
Розмір кристаліта (Ni), нм	9.24(6)	9.8(3)	9.5(2)
Параметр ґратки (Cu), Å	3.5944(4)	3.5977(7)	3.606(4)
Розмір кристаліта (Cu), нм	9.33(17)	16.2(11)	9.5(2)

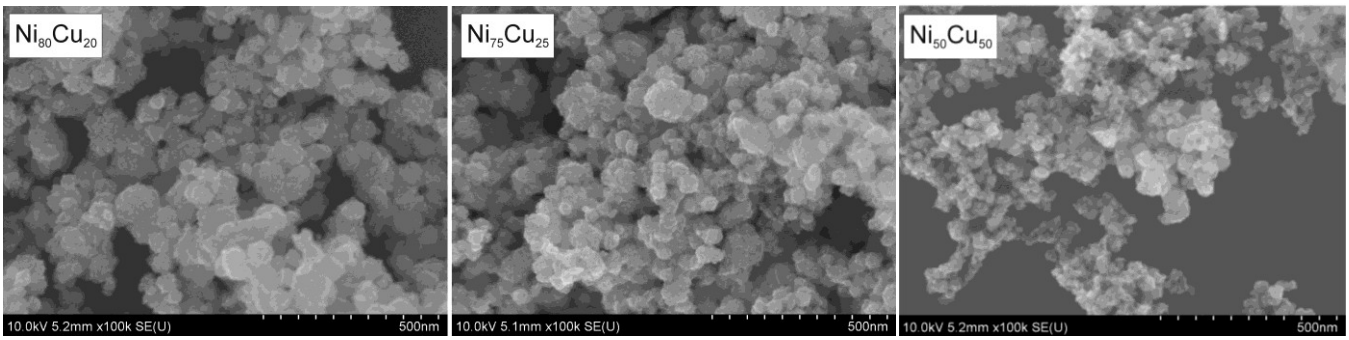


Рис. 27. SEM–зображення Ni-Cu-NPs

Встановлено (рис. 27), що отримувані нанопорошки є полідисперсними, а їх розмір знаходиться в межах 20 – 100 нм. Ni-Cu-NPs досліджені з використанням EDS.

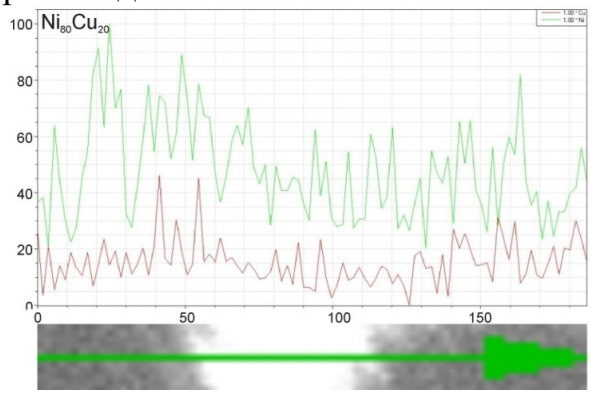


Рис. 28. Розподіл Ni і Cu в окремій частинці $Ni_{80}Cu_{20}$

Виявлено, що розподіл Ni і Cu в отриманих зразках є майже однорідним. Водночас, для випадку $Ni_{80}Cu_{20}$ (рис. 28) спостерігається підвищений вміст нікелю (зелена лінія) на границях частинки і деяке зростання вмісту міді (червона лінія) в її центрі, тобто такі частинки можна розглядати як частинки типу «core-shell», ядро в яких збагачене міддю, а оболонка – нікелем.

Синтез Ni@Ag за методом контактного осадження. За методом прямої потенціометрії досліджено кінетику цементації іонів срібла наночастинками нікелю і вплив концентрації $AgNO_3$ на характеристики утворюваних наноструктур. Виявлено (табл. 9), що у всіх випадках кількість відновленого срібла є практично однаковою – близько 0,01 моль/л, тобто можна припустити, що іони срібла відновлюються лише на активних центрах поверхні нікелю, після чого такі центри блокуються металевим сріблом або пасивуються з утворенням оксидної плівки.

Таблиця 9

Кінетичні параметри цементації іонів срібла NiNPs

$[Ag^+]_0$, моль/л	$[Ag^+]_f$, моль/л	y_0	A	τ	$[Ni^0]_0$, моль/л	K, $моль^{-1}\cdot л\cdot с^{-1}$
0,01	0.0015	–(79±19)	185±16	15300±1800	0,011	0,0052
0,05	0.038	26±2	–(5,5±0,2)	–(8250±970)	0,0058	0,0032
0,1	0.089	11,2±0,6	–(1,1±0,1)	–(3030±770)	0,0054	0,0037

Для опису кінетики цементації срібла використана псевдогомогенна модель:

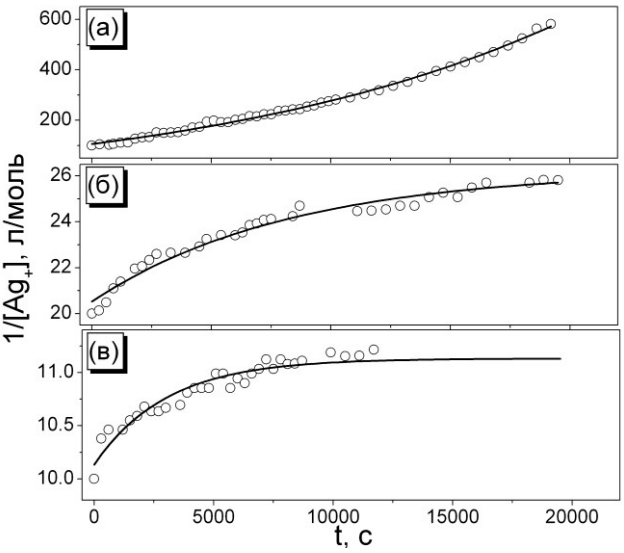


Рис. 29. Анаморфози кінетичних кривих цементації іонів срібла в координатах рівн. (34) за вихідної концентрації $AgNO_3$ 0,01 (а), 0,05 (б) і 0,1 (в) моль/л

$$-\frac{d[Ag^+]}{dt} = K[Ag^+][Ni^0] \qquad (32)$$

$$[Ni^0] = [Ni^0]_0 - \frac{[Ag^+]_0 - [Ag^+]}{2} \qquad (33)$$

$$\frac{1}{[Ag^+]} = y_0 + A\exp\{t/\tau\}, \qquad (34)$$

де $y_0 = \dfrac{1}{2[Ni^0]_0 - [Ag^+]_0}$,

$$A = \frac{2[Ni^0]_0}{[Ag^+]_0\left(2[Ni^0]_0 - [Ag^+]_0\right)},$$

$$\tau = \frac{1}{K\left(2[Ni^0]_0 - [Ag^+]_0\right)t}.$$

Виявдено, що незважаючи на різну форму анаморфоз (рис. 29), розраховані параметри процесу є досить близькими (табл. 9), що свідчить на користь такої моделі.

Встановлено (рис. 30), що при низькій вихідній концентрації $AgNO_3$, срібло кристалізується у вигляді нанопластинок товщиною 8 нм, а при високій концентрації утворюються нанострижні срібла з включеннями нікелю.

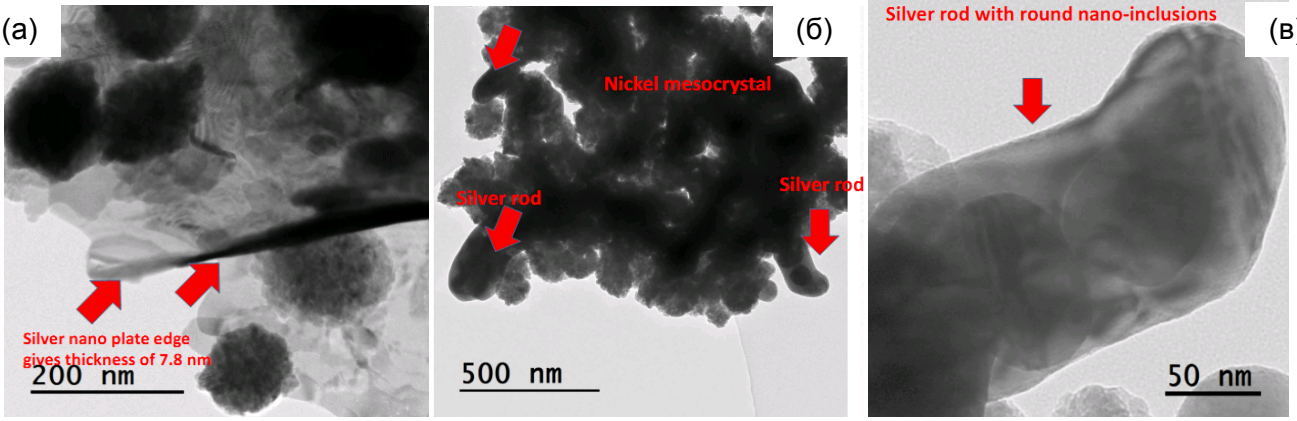


Рис. 30. ТЕМ–зображення Ni@Ag отриманих за вихідних концентрацій $AgNO_3$ 0,01 (а) і 0,1 (б, в) моль/л

Імовірно, це можна пояснити швидким блокуванням активних центрів нікелю через високу швидкість нуклеації при високій концентрації $AgNO_3$. І навпаки, при низькій концентрації $AgNO_3$ відбувається поступове розчинення і пасивація активних центрів нікелю. В такому випадку ми маємо справу з короткозамкненим гальванічним елементом. Срібло буде катодом, тобто зарядженим негативно, а нікель – розчинним анодом. Відповідно катіони срібла будуть приєднуватися до катода і це може бути причиною формування нанопластинок срібла за низьких концентрацій $AgNO_3$.

Сьомий розділ дисертаційної роботи присвячений дослідженню галузей практичного застосування синтезованих металевих наночастинок.

Водень-сорбційні властивості наночастинок на основі нікелю досліджували на експериментальній базі відділу водневих технологій та матеріалів альтернативної енергетики Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України. Встановлено, що NiNPs володіють досить суттєвою розрядною ємністю – до 140 мАгод/г, при чому максимальна розрядна ємність (C_{max}) не залежить від розміру частинок та їх питомої поверхні (S_A) (табл. 10).

Таблиця 10

Властивості нанопорошків нікелю

Зразок	d(SEM), нм	L(XRD), нм	S_A, м^2/г	C_{max}, мАгод/г	NiH_x, x_{max}	C_{50}, мАгод/г
Ni-CO	100…1 000	190	—	2.5	0.005	—
Ni-90	~90	97	7.98	10.2	0.022	9
Ni-R	10 000…50 000	5.8	2.85	137	0.3	44
Ni-1	200 ± 130	7.6	—	96	0.210	33
Ni-2	130 ± 90	12.1	—	51	0.112	22
Ni-3	170 ± 50	15	8.70	24	0.053	16
Ni-4	200 ± 50	17	—	25	0.055	15
Ni-5	145 ± 55	17.2	7.12	19	0.042	14

Водночас виявлено, що розрядна ємність NiNPs зростає зі зменшенням розміру кристаліта (L) (рис. 30).

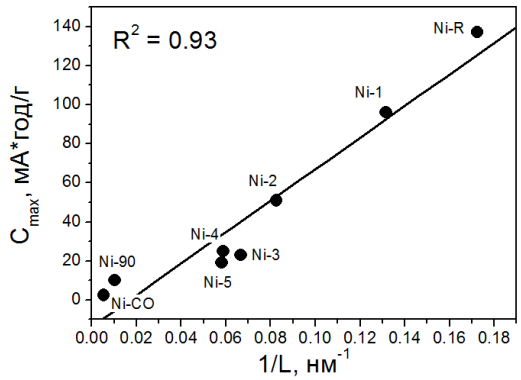


Рис. 30. Залежність C_{max} електродів на основі порошків нікелю від розмірів кристалітів

Імовірно, таке явище можна пояснити наступним чином. Водень може не лише адсорбуватися на поверхні частинок, а й дифундувати в них. Тобто, атоми водню можуть мігрувати та адсорбуватися вздовж меж неоднорідностей (або кристалітів) NiNPs аналогічно, як це відбувається між зернами макрофази нікелю. Таким чином, кількість поглинутого водню буде пропорційною до концентрації активних центрів, а концентрація таких активних центрів, відповідно, є обернено пропорційною до розмірів кристалітів.

Виявлено, що для всіх електродів є характерним зниження розрядної ємності зі збільшенням кількості циклів заряду-розряду. Аналіз отриманих даних вказує на те, що відносна залишкова розрядна ємність (S_{50}) після 50 циклів заряду-розряду зростає зі збільшенням розмірів кристалітів нікелю (табл. 10).

Також досліджені водень-сорбційні властивості біметалевих наночастинок Ni-Co-NPs і Ni-Cu-NPs. Виявлено, що такі наноструктури також володіють високою розрядною ємністю (табл. 11). Однак, циклічна стабільність біметалевих електродів падає з ростом вмісту міді або кобальту.

Таблиця 11

Розрядні характеристики електродів на основі Ni-Co-NPs і Ni-Cu-NPs

Зразок	C_{max}, мАгод/г	NiH_x, x_{max}	$C(N)$, мАгод/г
$Ni_{75}Co_{25}$	31	0.068	20.2 (10)
$Ni_{50}Co_{50}$	63	0.138	4.2 (10)
$Ni_{25}Co_{75}$	36	0.079	0.1 (10)
$Ni_{80}Cu_{20}$	78	0.171	23.4 (30)
$Ni_{75}Cu_{25}$	72	0.158	6.48 (30)
$Ni_{50}Cu_{50}$	68	0.149	0 (30)

Так, для Ni-Co-NPs складу $Ni_{25}Co_{75}$ залишкова ємність електрода $C(N)$ падає до 0 вже на $10^{\text{-му}}$ циклі заряду-розряду, а для $Ni_{50}Cu_{50}$ – на $30^{\text{-му}}$. Ймовірно, таку низьку циклічну стабільність біметалевих наночастинок можна пояснити окисленням матеріалу електроду.

Ni-Co-NPs як каталізатори гідролізу $NaBH_4$. Проведено систематичне дослідження каталітичної активності Ni-Co-NPs для процесу генерування водню гідролізом лужних розчинів $NaBH_4$. Виявлено, що за присутності Ni-Co-NPs забезпечується стабільна швидкість виділення водню практично до повного вичерпання $NaBH_4$ (рис. 31), а найвищу каталітичну активність проявляють наночастинки складу $Ni_{50}Co_{50}$. Встановлено, що швидкість гідролізу $NaBH_4$ за присутності $Ni_{50}Co_{50}$ слабко залежить від pH (збільшення концентрації гідроксид-іонів у 10^5 разів (від $1\cdot10^{-5}$ моль/л до 1 моль/л) призводить до зниження питомої швидкості реакції лише на 25 %) та температури (енергія активації процесу становить 26±1 кДж/моль).

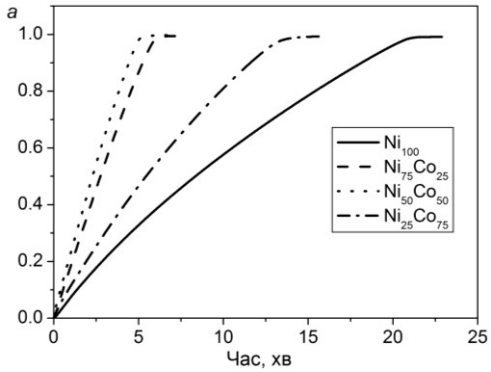


Рис. 31. Кінетичні криві гідролізу $NaBH_4$ за присутності Ni-Co-NPs

Таблиця 12

Залежність швидкості виділення водню від складу каталізатора та pH

Каталізатор	pH	$\omega(H_2)$, мл/хв/$г_{cat}$
Ni_{100}	9	62
$Ni_{75}Co_{25}$		253
$Ni_{50}Co_{50}$		295
$Ni_{25}Co_{75}$		110
$Ni_{50}Co_{50}$	11	260
$Ni_{50}Co_{50}$	14	227

На основі порівняння значень енергії активації гідролізу $NaBH_4$ та ентальпії активації в'язкої течії розчину після гідролізу (ΔH_η = 19.4±0.6 кДж/моль) показано, що швидкість реакції контролюється дифузією продукту реакції $B(OH)_4^-$, тобто швидкістю вивільнення активних центрів каталізатора.

NiNPs як наповнювачі для електропровідних композицій. Встановлено, що NiNPs характеризуються високою намагнічуваністю (55,6 і 47,4 $Ам^2$/кг при 10 та 300 К відповідно) та високою коерцитивною силою (~1100 Oe). Тому NiNPs використані як здатний до самоорганізації наповнювач для електропровідних композицій.

Виявлено, що поріг перколяції композитів на основі NiNPs досягається за низького значення об'ємної частки наповнювача (φ = 3.7 %, рис. 32, а).

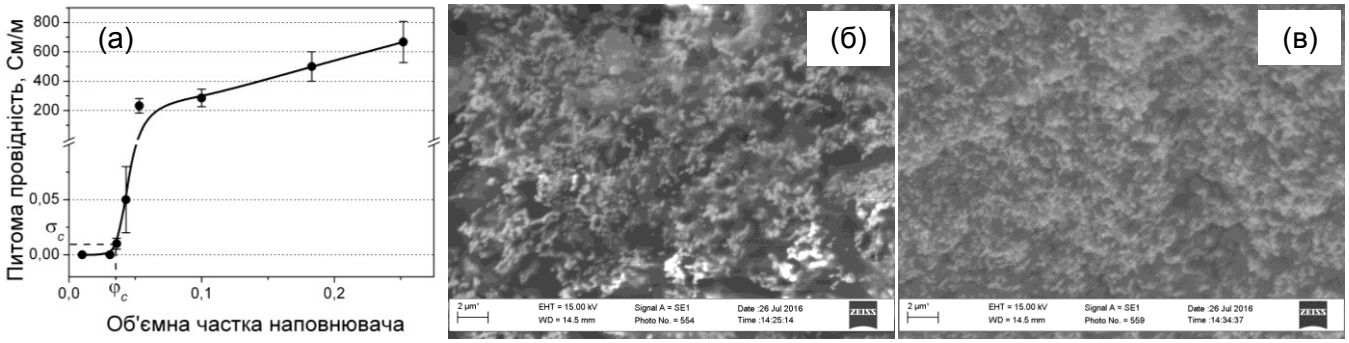


Рис. 32. Залежність питомої електропровідності нікель-полімерних композитів від вмісту NiNPs (а) і SEM-зображення поперечного зрізу композитів з вмістом NiNPs 5.3 (б) і 18 (в) % об.

З використанням SEM виявлено, що NiNPs рівномірно розподілені в полімерній матриці і утворюють тривимірну впорядковану сітчасту структуру (рис. 32, б), що і є причиною низького порогу перколяції в досліджених композитах, при чому при збільшенні вмісту NiNPs в композиті не відбувається утворення класичних перколяційних кластерів, а лише ущільнення електропровідної сітки (рис. 32, в).

Ni@Ag в каталізі рідиннофазового окиснення органічних субстратів. На прикладі реакції рідиннофазового ініційованого AIBN окиснення кумену молекулярним киснем досліджена каталітична активність біметалевих наносистем Ni@Ag. Виявлено, що NiNPs не впливають на швидкість окислення кумену (рис. 33). Водночас, додавання в реакційну суміш 100 мг/мл наночастинок Ni@Ag збільшує швидкість процесу в 3,3 рази (табл. 13). Таким чином, біметалеві наносистеми Ni@Ag можна вважати перс пективним матеріалом з точки зору дизайну магнітосепарабельних каталізаторів.

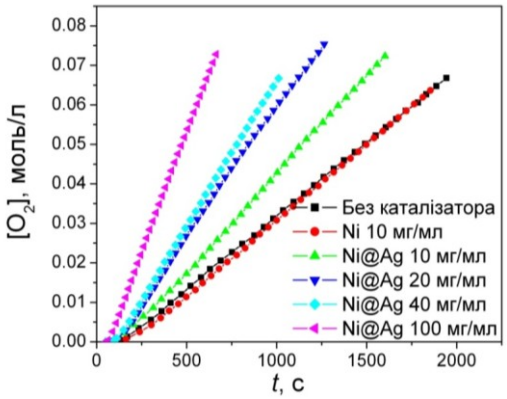


Рис. 33. Кінетичні криві поглинання кисню куменом при 70 °С в присутності NiNPs і Ni@Ag

Таблиця 13

Швидкість поглинання кисню куменом в присутності каталізаторів на основі нікелю

Каталізатор	$(d[O_2]/dt)\times10^5$, моль·л$^{-1}$·с$^{-1}$
Без каталізатора	3,7
NiNPs, 10 мг/мл	3,8
Ni@Ag, 10 мг/мл	5,0
Ni@Ag, 20 мг/мл	6,6
Ni@Ag, 40 мг/мл	7,5
Ni@Ag, 100 мг/мл	12,3

Антимікробна активність AgNPs. Досліджено антимікробну активність AgNPs, синтезованих в розчині RL. Виявлено, що значення мінімальної інгібуючої концентрації (МІК) та мінімальної бактерицидної концентрації (МБК) для всіх досліджених випадків є достатньо низькими (табл. 14), тобто колоїдні розчини AgNPs-RL володіють високою антимікробною активністю як відносно грам-негативних, так і грам-позитивних мікроорганізмів.

Таблиця 14

Антимікробна активність розчинів AgNPs

Патоген	Концентрація (в перерахунку на AgNPs), мкг/мл	
	МІК	МБК
E. coli	11	11
S. aureus	11	22
P. aeruginosa	11	11
M. luteus	1.4	1.4
A. tumefaciens	1.4	1.4
X. campestris	1.4	1.4

Окремо слід звернути увагу на низькі значення МІК та МБК для фітопатогенів *Agrobacterium tumefaciens* і *Xanthomonas campestris*. Таким чином, зважаючи на невисоку собівартість отримання, AgNPs-RL можуть бути перспективним компонентом при створені бактерицидних препаратів для захисту рослин.

Моно- та біметалеві наночастинки як антифрикційні додатки до мастильних середовищ. Встановлено, що додавання AgNPs до мастильних середовищ позитивно впливає на трибологічну поведінку спряжених пар. Так, при додаванні 0,01 % мас. AgNPs до індустріальної оливи І-20, значення коефіцієнту тертя за навантаження 6 МПа знижується майже в 4 рази, а температура триборозігріву контактних поверхонь не перевищує 35 °С, на відміну від тертя за відсутності AgNPs, де температура контактної пари досягає 120 °С (рис. 34). Також показаний позитивний вплив додавання AgNPs (0,01 % мас.) до оливи М10Г2к на трибологічну поведінку пар тертя з нанесеними плазмоелектролітно-оксидокерамічними шарами (ПЕО) – в даному випадку за навантаження 12 МПа коефіцієнт тертя знижується на 20 %, а температура триборозігріву майже вдвічі – з 180 до 100 °С.

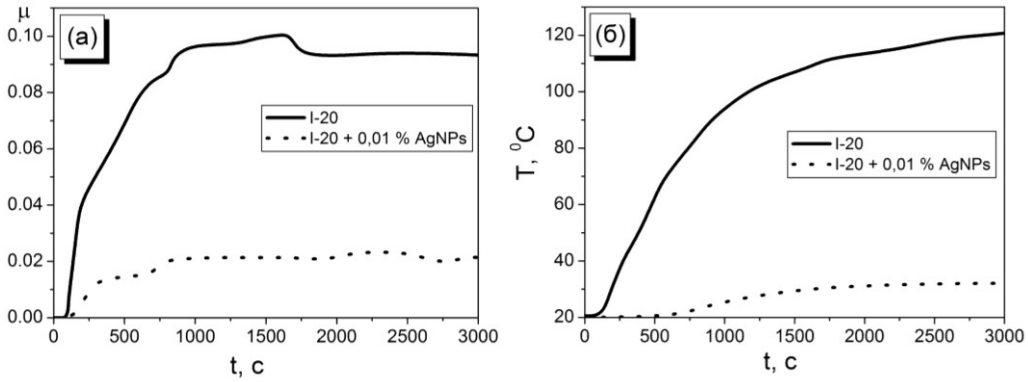


Рис. 34. Зміна коефіцієнту тертя (а) та температури триборозігріву (б) спряжених пар під час тертя в середовищі І-20 при навантаженні 6 МПа

Також створена пластична полікомпонентна мастильна композиція на основі біметалевих наночастинок $Cu_{25}Ag_{75}$ та нанорозмірного фосфату складу $MgZn_2(PO_4)_2$, яка була апробована у вузлах тертя шарошкових бурових доліт.

ВИСНОВКИ

В дисертаційній роботі розвинуто науковий напрям фундаментального експериментального і теоретичного дослідження процесів формування моно- та біметалевих наносистем в розчинах. На основі узагальнення кінетичних даних та результатів комплексного дослідження властивостей отримуваних наносистем запропоновані механізми формування металевих наночастинок за умов їх гомогенної та гетерогенної нуклеації. Отримані закономірності є теоретичним підґрунтям для розробки та оптимізації методів отримання металевих нанопорошків.

1. Вперше виявлені кореляції між спостережуваними константами швидкостей нуклеації, росту та агрегації і полідисперсністю отримуваних наночастинок міді і срібла. На основі співставлення активаційних параметрів нуклеації і росту наночастинок з редокс-потенціалами відповідних металів показано, що за досліджених умов процес зародження нової фази лімітується хімічним процесом відновлення іонів металів.

2. Вперше проведено молекулярне моделювання термодинаміки та шляхів мінімальної енергії елементарних стадій утворення кластеру Ag_4 як прототипу процесу нуклеації наночастинок металів. Встановлено, що термодинамічна ймовірність ступеневого формування критичного зародка срібла шляхом приєднання іона срібла до зростаючого незарядженого кластера з подальшим відновленням поліатомного катіона Ag_n^+ є вищою порівняно з асоціацією незаряджених атомів Ag^0.

3. Вперше виведені рівняння для розрахунку концентрації утворюваних частинок та їх розмірів за значеннями спостережуваних констант швидкостей нуклеації і росту та запропонована кінетична модель формування наночастинок металів за умов їх гомогенної нуклеації, яка враховує стадію утворення зародків. Розрахований діапазон значень кількості атомів в критичному зародкові для наночастинок срібла та іридію.

4. Запропоновано механізм відновлення Ag^+ гідразином на поверхні зростаючої частинки та розраховані константи швидкостей елементарних стадій росту AgNPs. Встановлено, що лімітуючою стадією автокаталітичного росту AgNPs є відновлення комплексу $[Ag(N_2H_4)]^+$ на поверхні частинки за присутності гідроксид-іонів.

5. Вперше досліджена кінетика формування наночастинок нікелю за реакцією відновлення $Ni(OH)_2$ гідразином у розчинах етиленгліколю. Встановлено, що формування

наночастинок нікелю в гетерогенних умовах відбувається як послідовність процесів: часткове розчинення гідроксиду нікелю та модифікація поверхні частинок золю $Ni(OH)_2$ комплексом $[Ni(N_2H_4)_x](OH)_2$; розклад $[Ni(N_2H_4)_x](OH)_2$ на поверхні частинок $Ni(OH)_2$ і формування зародків наночастинок; ріст зародків від поверхні завдяки їх взаємодії з розчиненим $[Ni(N_2H_4)_x](OH)_2$.

6. Вперше досліджена кінетика формування біметалевих наночастинок Ni-Co за реакцією відновлення відповідних гідроксидів гідразином у водних розчинах етиленгліколю. Показано, що швидкість нуклеації Ni-Co-NPs визначається концентрацією $Ni(OH)_2$, а швидкість росту – концентрацією $Co(OH)_2$.

7. Запропонований одностадійний спосіб синтезу біметалевих наночастинок Ni-Cu розміром 25 – 70 нм за реакцією відновлення суміші гідроксидів нікелю та міді гідразином у водних розчинах етиленгліколю без використання поверхнево-активних речовин. Показано, що отримувані Ni-Cu-NPs є наносистемами типу «ядро-оболонка», роль ядра в яких відіграє фаза $Ni_{25}Cu_{75}$, а оболонки – $Ni_{95}Cu_5$.

8. Досліджена кінетика контактного відновлення іонів срібла на поверхні наночастинок нікелю і запропонована псевдогомогенна модель процесу. Встановлено, що властивості отримуваних продуктів залежать від вихідної концентрації іонів срібла в реакційній суміші: при низькій вихідній концентрації Ag^+ срібло кристалізується у вигляді нанопластинок, а при високій – утворюються наностржні срібла з включеннями нікелю.

9. Вперше показано, що здатність до наводнення моно- та біметалевих наноструктур на основі нікелю визначається не лише розміром наночастинки чи її елементним складом у випадку біметалевих наносистем, а, найперше, розміром кристалітів, через межі між якими може дифундувати та / або адсорбуватися водень. Показано, що синтезовані моно- та біметалеві наночастинки на основі нікелю демонструють суттєву розрядну ємність – до 140 мАгод/г.

10. Вперше виявлено, що швидкість генерування водню гідролізом лужних розчинів $NaBH_4$ за присутності наночастинок складу $Ni_{50}Co_{50}$ практично не залежить від pH розчину, а порівняння активаційних параметрів реакції з ентальпією активації в'язкої течії розчину після завершення гідролізу вказує на дифузійно контрольовану природу процесу.

11. Показано, що наночастинки нікелю можуть бути використані як металевий наповнювач з низьким порогом перколяції для електропровідних композицій, причиною якого є самоорганізація частинок наповнювача і формування електропровідної 3D сітки в полімерній матриці; показана каталітична активність наночастинок срібла і біметалевих наносистем Ni@Ag на прикладі реакції ініційованого окиснення кумену молекулярним киснем; показана висока ефективність AgNPs, стабілізованих ПАР біогенного походження відносно широкого спектру грам-негативних та грам-позитивних бактерій; запропонована та апробована композиція на основі біметалевих наночастинок $Cu_{25}Ag_{75}$ та нанорозмірного фосфату складу $MgZn_2(PO_4)_2$ для її використання в складі мастильних матеріалів, які використовуються у вузлах тертя шарошкових бурових доліт.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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* $NaBH_4$) (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*) (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*) (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*) (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*) (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*) (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*) (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*) (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*) (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*) (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*) (Q3).

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

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

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

14. Zavaliy, I.Y., **Kytsya, A.R.,** 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*) (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*) (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 гомо генної 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 bimetallic 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., **Кицяя**, **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 дисертації:

82. Патент № 78529 на корисну модель / Спосіб отримання нанорозмірного фосфату цинку // Похмурський В. І., **Кицяя А**. **Р**., Базиляк Л. І., Зінь І. М., Корній С. А., Гринда Ю. М; опубл.: 25. 03. 2013. – Бюл. № 6. (*Здобувачем проаналізований вплив ПАР на властивості наночастинок фосфату цинку*).

83. Патент № 85539 на корисну модель / Спосіб визначення розміру наночастинок срібла // **Кицяя А**. **Р**., Базиляк Л. І., Решетняк О. В., Гринда Ю. М., Чайківський Т.В.; опубл.: 25. 11. 2013. – Бюл. № 22. (*Здобувачем встановлені кореляції між розміром AgNPs та характеристиками спектрів поглинання їх розчинів*).

84. Патент № 132978 на корисну модель / Спосіб одержання колоїдних розчинів стабілізованих наночастинок срібла // Кунтий О. І., Зозуля Г. І., Мерцало І. П., Мазур А. С., **Кицяя А**. **Р**., Карпенко О. В., Покиньброда Т. Я., Шульга О. М., Щеглова Н. С., Вільданова Р. І.; опубл.: 25. 03. 2019. – Бюл. № 6. (*Здобувачем проведений аналіз закономірностей формування наночастинок срібла в розчинах біоПАР*).

85. Патент № 142652 на корисну модель / Спосіб одержання колоїдних розчинів наночастинок срібла // Кунтий О. І., Бондаренко А. Б., Мазур А. Б., Зозуля Г. І., Мерцало І. П., **Кицяя А**. **Р**., Базиляк Л. І., Карпенко О. В.; опубл.: 25. 06. 2020. – Бюл. № 12. (*Здобувачем проведений аналіз закономірностей електрохімічного синтезу наночастинок срібла в розчинах ПАР*).

86. Патент № 147084 на корисну модель / Спосіб одержання стабілізованих розчинів наночастинок срібла // Зозуля Г. І., Мних Р. В., Созанський М. А., Кунтий О. І., **Кицяя А**. **Р**., Базиляк Л. І.; опубл.: 07. 04. 2021. – Бюл. № 14 (*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 особивості 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 "АВІА-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, 2014. – 64 с. (*Здобувачем оптимізовані методи синтезу AgNPs для виконання лабораторних робіт*).

АНОТАЦІЯ

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

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

Дисертаційна робота присвячена дослідженню кінетичних та термодинамічних закономірностей формування моно- та біметалевих наночастинок з метою встановлення механізмів їх формування. На основі порівняння результатів комплексного експериментального дослідження кінетики формування наночастинок срібла, міді та нікелю в розчинах за умов їх гомогенної нуклеації проведено порівняльний аналіз можливості використання різних варіантів псевдо-гомогенних кінетичних схем Фінке-Ватзкі для опису процесів нуклеації, росту та агрегації частинок. Вперше виявлені кореляції між спостережуваними константами швидкостей нуклеації, росту та агрегації і полідисперсністю отримуваних наночастинок. На основі співставлення активаційних параметрів нуклеації і росту наночастинок з редокс-потенціалами відповідних металів показано, що зародження нової фази лімітується хімічним процесом відновлення іонів металів. Вперше проведено молекулярне моделювання елементарних стадій утворення кластеру Ag_4 і встановлено, що термодинамічна ймовірність ступеневого формування критичного зародка срібла шляхом приєднання іона срібла до зростаючого незарядженого кластера з подальшим відновленням поліатомного катіона Ag_n^+ є вищою порівняно з асоціацією незаряджених атомів Ag^0. Запропонована кінетична модель формування наночастинок металів за умов їх гомогенної нуклеації, яка враховує стадію утворення зародків і на її основі вперше виведені рівняння для розрахунку концентрації утворюваних частинок та їх розмірів за значеннями спостережуваних констант швидкостей нуклеації і росту. На основі детального аналізу кінетичних закономірностей відновлення Ag^+ гідразином у водних розчинах запропоновано механізм росту AgNPs та розрахувані константи швидкостей елементарних стадій процесу. Вперше досліджена кінетика формування наночастинок нікелю відновленням $Ni(OH)_2$ гідразином у розчинах етиленгліколю і запропонований механізм формування наночастинок нікелю в гетерогенних системах. Досліджена кінетика формування біметалевих наночастинок Ni-Co і показано, що швидкість нуклеації Ni-Co-NPs визначається концентрацією $Ni(OH)_2$, а швидкість росту – концентрацією $Co(OH)_2$. Досліджена кінетика контактного відновлення іонів срібла на поверхні NiNPs і запропонована кінетична модель процесу. Встановлено, що моно- та біметалеві наночастинки на основі нікелю є здатними до електрохімічного наводнення та демонструють суттєву розрядну ємність. Досліджено каталітичну активність Ni-Co-NPs в процесі генерування водню гідролізом $NaBH_4$. Досліджена антимікробна активність AgNPs. Показано перспективність застосування моно- та біметалевих наносистем як додатків до мастильних середовищ.

ABSTRACT

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

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

The dissertation is devoted to the investigation of kinetics and thermodynamics of the formation of mono- and bimetallic nanoparticles with the aim of establishing the mechanisms of their formation. Based on the comparison of the results of a complex experimental study of the kinetics of the formation of silver, copper and nickel nanoparticles in solutions under the conditions of their homogeneous nucleation, a comparative analysis of the possibility of using different versions of pseudo-homogeneous Finke-Watzky kinetic schemes to describe the processes of particle nucleation, growth and aggregation was carried out. The correlations between the observaleble rate constants of nucleation, growth, and aggregation and the polydispersity of the obtained nanoparticles were revealed. Based on the comparison of the activation parameters of nucleation and growth of nanoparticles with the redox potentials of the corresponding metals it is shown that the nucleation of a new phase is limited by the chemical process of reduction of metal ions. The molecular modeling of the elementary stages of Ag_4 cluster formation was carried out and it was established that the thermodynamic probability of stepwise formation of a critical nucleus of silver by the joining a silver ion to a growing uncharged cluster with subsequent reduction of the polyatomic cation Ag_n^+ is higher compared to the association of uncharged Ag^0 atoms. A kinetic model of the formation of metal nanoparticles under the conditions of their homogeneous nucleation is proposed and the equations for calculation the concentration of the formed particles and their sizes are derived. Based on a detailed analysis of the kinetics of Ag^+ reduction by hydrazine in aqueous solutions the mechanism of growth of AgNPs is proposed and the rate constants of the elementary stages of the process are calculated. The kinetics of the formation of nickel nanoparticles by the reduction of $Ni(OH)_2$ with hydrazine in ethylene glycol solutions was investigated and the mechanism of the formation of NiNPs in heterogeneous systems was proposed. The kinetics of the formation of Ni-Co bimetallic nanoparticles was studied and it was shown that the rate of nucleation of Ni-Co-NPs is determined by the concentration of $Ni(OH)_2$, and the rate of growth is determined by the concentration of $Co(OH)_2$. The kinetics of cementation of silver ions on the surface of NiNPs was investigated and a kinetic model of the process was proposed. It has been established that mono- and bimetallic nanoparticles based on nickel are capable of electrochemical hydrogenation and exhibit significant discharge capacity. The catalytic activity of Ni-Co-NPs in the process of hydrogen generation by hydrolysis of NaBH4 was shown. The antimicrobial activity of AgNPs was studied. The promising application of mono- and bimetallic nanosystems as additives to the lubricants is shown.