

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію **Киці Андрія Романовича** на тему “Кінетика формування Ag-, Cu- та Ni-вмісних наночастинок у розчинах”, подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 102 «Хімія» (02.00.04 – фізична хімія).

Актуальність теми

Тема дисертації Андрія Киці знаходиться сьогодні на вістрі актуальності, оскільки скерована на вирішення проблем фізико-хімії нанорозмірних систем, зокрема, наночастинок з вмістом срібла, міді і нікелю, кобальту, які знаходять все більше застосування у різноманітних галузях сучасної науки і техніки – нанокаталіз, хемо- та біосенсорика, нано- і мікроелектроніка, медичні препарати та багато іншого. Незважаючи на справжній «шквал» публікацій в галузі отримання і використання таких нанометалів, залишаються ще далеко не вивченими важливі фізико-хімічні питання кінетики і механізму їх формування, які би давали можливість надійного прогнозу розміру частинок, їх структури і властивостей в залежності від умов отримання. Це стосується насамперед керованості самого процесу, для чого необхідно мати достовірні дані щодо швидкості його перебігу, термодинамічних, оптичних та розмірних параметрів. Перспективним напрямом досліджень є розробка і удосконалення способів отримання металевих та біметалевих наноструктур, серед яких особливо привабливим методом є синтез наночастинок в рідких середовищах, який базується на реакціях хімічного відновлення іонів металів. Водночас проблема ускладнюється тим, 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 досліджень має емпіричний характер. При цьому вплив кінетичних і термодинамічних закономірностей формування на характеристики утворюваних частинок вивчений недостатньо, існує розбіжність в інтерпретації теоретичних і експериментальних даних. Все це сповільнює широке впровадження нанотехнологій у промислове виробництво. Тому встановлення кінетичних і термодинамічних закономірностей формування наночастинок металів в розчинах є важливою і актуальною фундаментальною проблемою з практичним значенням.

Актуальність дисертаційної роботи Андрія Киці підтверджена включенням її до плану науково-дослідних робіт Відділення 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 увійшли до звітів 6 держбюджетних та 10 госпдоговірних тем і грантів, керівником яких був дисертант, зокрема: “Розробка методів синтезу поліметалевих наноструктур на основі d-елементів для електропровідних композицій та каталітичних наносистем” (№ 0120U002090); “Розробка наукових основ синтезу поліфункціональних нанорозмірних структур на основі нікелю міді і срібла” (№ 0120U002031); «Розробка кінетично контрольованих методів синтезу біметалевих наночастинок Ni–Me (Me = Ag, Cu) як наповнювачів для електропровідних композицій» (№ 0117U004289); «Розробка методик гетерофазного синтезу біметалевих наносплавів на основі срібла і міді для електропровідних полімерних композицій» (№ 0115U001072); “Контрольований синтез наночастинок міді та срібла як наповнювачів для електропровідних композитних матеріалів” (№ 0113U001391) та інші. Грантова підтримка роботи була надана Державним фондом фундаментальних досліджень та Національним фондом досліджень України в рамках низки проєктів (№ 20440, № 165/02.2020. № 0116U007290, № 0120U105247). На всіх етапах виконання цих тем внесок дисертанта був вирішальним - від ідеї до шляхів її реалізації як керівника і відповідального виконавця досліджень.

Метою дисертаційної роботи Андрія Киці став розвиток наукових основ контрольованого синтезу наночастинок металів в розчинах в умовах гомогенної та гетерогенної нуклеації шляхом встановлення кінетичних закономірностей перебігу реакцій, що супроводжують процес хімічного відновлення іонів металів та визначають взаємозв'язок між умовами синтезу та структурою отримуваних наноматеріалів.

До досягнення поставленої мети здобувач підійшов творчо і послідовно. Експериментальна частина роботи виконана з використанням цілого комплексу фізико-хімічних і фізичних методів дослідження, починаючи з традиційних, добре опрацьованих методик (потенціометрія, волюмометрія), так і найсучасніших інструментальних методів - електронна сканувальна та трансмісійна мікроскопія, рентгенівська дифракція, електронна спектроскопія УФ та видимого діапазону, енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія та ін. Особливого значення надає роботі теоретичне опрацювання отриманих результатів і побудова кінетичних моделей, з використанням методів математичного моделювання (метод графів) та статистичної обробки отриманих результатів.

Детальне ознайомлення з дисертацією та опублікованими працями свідчить про високий рівень представленої до захисту роботи, всі кроки якої

підпорядковані розв'язанню поставлених завдань і досягненню мети. Дисертація написана ясно, зрозуміло, всі її основні положення ґрунтуються на отриманому автором масиві експериментальних даних і теоретичних розрахунків та їх аналізі з використанням достатньої теоретичної бази та у відповідності з сучасним рівнем теорії і практики фізико-хімічної науки.

Наукова новизна дослідження та отриманих результатів

В роботі вперше:

- проведено комплексне дослідження кінетичних і термодинамічних закономірностей формування наночастинок срібла, міді, кобальту і нікелю у воді та розчинах етангліколю;
- запропоновано кінетичну модель росту наночастинок срібла, яка враховує зміну концентрацій всіх реагентів і збільшення загальної площі поверхні-каталізатора під час процесу;
- запропоновані механізми формування металевих наночастинок за умов гомогенної та гетерогенної нуклеації; показано, що зародження нової фази лімітується хімічним процесом відновлення іонів металів;
- на основі молекулярного моделювання процесу утворення кластеру Ag_4 та аналізу шляхів мінімальної енергії елементарних стадій процесу підтверджено припущення про ступеневе формування критичного зародка срібла;
- запропонована схема формування наночастинок нікелю в гетерогенних умовах за реакцією відновлення $Ni(OH)_2$ гідрaziном у розчинах етангліколю. При формуванні біметалевих наночастинок Ni-Co швидкість нуклеації Ni-Co-NPs визначається концентрацією $Ni(OH)_2$, а швидкість росту – концентрацією $Co(OH)_2$
- запропонована псевдогомогенна модель процесу контактного відновлення іонів срібла на поверхні наночастинок нікелю; встановлено, що властивості отримуваних продуктів залежать від вихідної концентрації іонів срібла в реакційній суміші.
- виявлено синергічний ефект при одночасному використанні подвійного фосфату магнію і цинку та біметалевих наночастинок Cu-Ag як додатків до мастильних матеріалів.

Отримані в роботі результати та їх теоретичне опрацювання суттєво розширюють сучасні уявлення про механізм автокаталітичного гомогенного та гетерогенного росту наночастинок металів. Виявлені кореляції між спостережуваними константами швидкостей нуклеації, росту та агрегації і полідисперсністю отримуваних наночастинок та встановлені закономірності є

теоретичним підґрунтям для розробки та оптимізації методів формування металевих та біметалевих наночастинок в розчинах.

Ступінь обґрунтованості наукових результатів, положень і висновків, їх достовірність

Отримані в дисертаційній роботі А. Р. Киці наукові положення і висновки є новими, теоретично і експериментально обґрунтованими, оскільки базуються на достатньо великому масиві експериментальних даних, отриманих з використанням різних хімічних, фізико-хімічних методів, і проаналізованих виходячи як з класичних, так і сучасних засад фізичної хімії, нанохімії та хімічної кінетики, тому їхня достовірність не викликає сумніву.

Достовірність та обґрунтованість викладених у дисертації наукових положень і висновків забезпечується фаховим вибором та застосуванням апробованих та надійних експериментальних методів отримання наночастинок металів, детальним аналізом кінетичних закономірностей цих процесів та вивченням фізико-хімічних властивостей отриманих нанометалів з використанням взаємодоповнюючих експериментальних і розрахункових методів (електронної мікроскопії, рентгенофазового та енергодисперсійного аналізу та інших).

Результати, отримані різними методами, добре узгоджуються між собою, їх всебічний аналіз дав змогу сформулювати наукові положення і висновки, достовірність і обґрунтованість яких підтверджується високим рівнем і обсягом наукових публікацій, успішною апробацією матеріалів дисертації на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях, можливістю практичного застосування отриманих нанометалів та композитів на їх основі.

Практична цінність роботи

Отримані в роботі результати є важливими як у фундаментальному, так і прикладному аспектах.

Встановлені кінетичні і термодинамічні параметри формуванні металевих та біметалевих наночастинок в розчинах є науковою основою для розробки нових методів контрольованого синтезу частинок заданого розміру. Такі знання необхідні для отримання нових матеріалів з прогнозованими властивостями, зокрема, різноманітних нанодисперсій (на основі срібла) та нанопорошків (на основі нікелю), які можуть бути використані як компоненти бактерицидних препаратів, електропровідні добавки для електродів Ni-MH батарей, металеві наповнювачі для електропровідних композицій, прекурсори для синтезу магніто-роздільних каталізаторів, добавки до мастильних

матеріалів для зниження трибокорозійного зношування вузлів механізмів, які працюють в агресивних середовищах. Суттєвими перевагами таких матеріалів є доступна ціна і прогнозований сталий склад. Практична цінність отриманих результатів роботи підтверджена відповідними актами впровадження, 5-ма патентами України на корисну модель, використанням результатів роботи у навчальному процесі для підготовки магістрів - хіміків.

Загальні відомості про структуру дисертації та аналіз її змісту

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

Необхідно зазначити логічну, послідовну побудову дисертаційної роботи, починаючи від літературного огляду (який би міг стати самостійним розділом монографії чи навчального посібника), до опису методичних питань і логічним переходом до викладу результатів експериментальних і теоретичних досліджень – кінетика в умовах гомогенної нуклеації, теоретичне опрацювання результатів, кінетики і механізм формування нанометалів в умовах гетерогенної нуклеації, формування наночастинок нікелю і біметалевих структур, і насамкінець, розділ, присвячений практичним питанням застосування отриманих матеріалів.

Перший розділ роботи містить огляд літературних джерел з аналізом 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 методи отримання біметалевих наночастинок, що містять нікель в поєднанні з сріблом чи золотом. Окреслено перспективні напрямки практичного використання наночастинок металів та композитів на їх основі, серед яких: селективне визначення іонів важких металів, нанокаталіз, наповнювачі полімер-неорганічних композитів; антимікробних препаратів; антифрикційні компоненти мастильних матеріалів. На основі критичного аналізу світового досвіду обґрунтована необхідність і доцільність проведення досліджень, окреслено основні їх напрями.

Другий розділ дисертації присвячений методиці проведення експериментальних досліджень, характеристиці вихідних речовин та опису процесів синтезу моно- та біметалевих наночастинок на основі срібла, міді, кобальту і нікелю. Для проведення кінетичних досліджень використано декілька методів (пряма потенціометрія, фотоколориметрія, турбідиметрія,

волюмометрія); дослідження характеристик отриманих наноматеріалів проводили з використанням спектроскопії УФ/видимого діапазону; методом дифракції X-променів та їх малокутового розсіювання. Для визначення форми і реального розміру наночастинок дисертант застосував методи електронної мікроскопії (SEM, TEM) в тому числі високої роздільної здатності (HRTEM). Наведено методи дослідження магнітних властивостей нанопорошків металів та їх питомої площі; отримання полімер-неорганічних електропровідних композицій, дослідження антимікробної активності золів металів; методики проведення трибологічних досліджень.

Третій розділ дисертаційної роботи присвячений дослідженню процесу формування і визначення кінетичних параметрів формування металевих наночастинок за умов їх гомогенної нуклеації, впливу умов проведення реакції відновлення іонів срібла, міді та нікелю у воді та етиленгліколі на ці параметри, також на характеристики отримуваних наночастинок. Показано, що кінетичні криві формування наночастинок металів задовільно описуються автокаталітичною схемою Фінке–Ватзкі (FW); розраховані константи швидкостей зародження, росту і коагуляції наночастинок; встановлені активаційні параметри процесів нуклеації і росту наночастинок срібла, міді та нікелю; підтверджено склад та структуру отриманих наночастинок металів.

У четвертому розділі проведений теоретичний аналіз термодинаміки та кінетики зародження і росту наночастинок металів в розчинах. З використанням постулатів класичної теорії нуклеації розраховані розміри критичних зародків срібла, міді та нікелю. Проведено квантово-хімічне моделювання термодинаміки елементарних стадій реакції відновлення срібла гідразином. Запропоновані рівняння для розрахунку концентрації утворюваних наночастинок металу, їх розміру, а також розрахована кількість атомів металу в критичному зародкові срібла. З використанням методу графів виведене кінетичне рівняння процесу росту наночастинок срібла у водних розчинах та розраховані константи швидкостей відповідних елементарних стадій.

П'ятий розділ присвячений дослідженню кінетичних особливостей формування наночастинок срібла і нікелю за умов їх гетерогенної нуклеації. Показана можливість контролювання розміру отримуваних наночастинок срібла підбором вихідних концентрацій реагентів. Досліджена кінетика «зеленого» синтезу наночастинок срібла відновленням іонів срібла сурфактантом природного походження. Досліджено вплив умов синтезу на характеристики наночастинок нікелю, отримуваних за умов гетерогенної нуклеації в розчинах «вода/етиленгліколь». Встановлені активаційні параметри нуклеації і росту наночастинок нікелю, запропонована схема формування наночастинок нікелю в гетерогенних системах.

В шостому розділі наведені методи синтезу біметалевих наноструктур Ni-Co, Ni-Cu і Ni-Ag за методами співосадження та гальванічного заміщення. Показані основні проблеми, які виникають при дослідженні кінетики і механізмів формування таких наносистем, як то паралельний перебіг кількох хімічних реакцій (Ni-Co), надзвичайно висока швидкість реакції (Ni-Cu), а також чутливість кінетичних досліджень до властивостей та чистоти вихідних субстратів (Ni-Ag). Досліджений вплив умов синтезу на властивості отримуваних біметалевих наносистем, а також запропонована псевдогомогенна кінетична модель цементації срібла наночастинками нікелю. В умовах двостадійного синтезу біметалевих наносистем за методом гальванічного заміщення, одним з визначальних факторів, які впливатимуть на склад і структуру отриманого продукту є дисперсність та чистота субстрату, тобто кількість здатних до заміщення активних центрів.

Сьомий розділ дисертації присвячений дослідженню можливостей практичного застосування синтезованих наноматеріалів - як активних електропровідних додатків для негативних електродів Ni-MH батарей, каталізаторів в процесах генерування водню гідролізом лужних розчинів NaBH_4 . Досліджена каталітична активність наночастинок срібла та біметалевих наноструктур Ni-Ag в процесах рідиннофазового окиснення кумену молекулярним киснем. Показана перспективність використання наночастинок нікелю як наповнювачів з низьким порогом перколяції для електропровідних полімерних композицій. Показана висока антимікробна активність наночастинок срібла, стабілізованих біоПАР відносно окремих фітопатогенів та виявлений синергізм бактерицидної дії органічної і неорганічної складових отриманих препаратів. Досліджений вплив додатків наночастинок срібла, біметалевих наночастинок Cu-Ag і наночастинок фосфатів цинку та магнію на трибологічну і трибокорозійну поведінку пар тертя в різних середовищах.

Висновки узагальнюють основні положення дисертації, ступінь її новизни і перспективи практичного використання.

Окремо хочеться відзначити “другий том”, або додатки до дисертації. В цьому томі представлені експериментальні результати електронної мікроскопії, структурні дослідження з використанням X-променевого аналізу, протоколи адсорбції-десорбції азоту, елементний аналіз біметалевих частинок, акт дослідно-промислової перевірки, результати молекулярного моделювання і квантово-хімічні розрахунки. Колосальний масив експериментальних і теоретичних даних свідчить про високу достовірність отриманих результатів, послідовну, систематичну і кваліфіковану наукову працю здобувача, його високий рівень як науковця.

Повнота викладення результатів в опублікованих працях

Зміст і основні результати дисертації повною мірою висвітлені у 97 наукових працях, опублікованих у періодичних, монографічних і конференційних виданнях. Це - 9 розділів у колективних монографіях (3 з них індексуються Scopus), 34 статті (зокрема, 11 – у фахових виданнях України, 17 – у наукових журналах, що індексуються базами Scopus та / або WoS), 5 патентів на корисну модель, 50 тез доповідей на наукових конференціях різного рівня. Важливо, що 4 публікації вийшли у виданнях, які віднесені до першого (Q_1), три – до другого (Q_2) та 5 – до третього (Q_3) кuartилів (згідно SCImago Journal Rank), що засвідчує світовий рівень отриманих результатів.

Зміст реферату відповідає змісту дисертації, в ньому аргументовано викладені всі основні положення дисертаційної роботи.

Все це дає підстави вважати, що дисертаційна робота Киці А. Р. відображена у публікаціях високого рівня, які за кількісними ознаками відповідають існуючим кваліфікаційним вимогам до докторських дисертацій.

Отримані наукові результати і їх теоретична обробка дали змогу зробити вагомі, обґрунтовані висновки, які є не тільки узагальнюючими, але й мають всі ознаки принципової наукової новизни, і крім фундаментального, мають суттєве практичне значення. Водночас до роботи є декілька питань і зауважень.

Зауваження та загальна оцінка роботи

1. Для дослідження кінетики формування наночастинок металів автором використано 4 паралельних методи (колориметрія, турбідиметрія, потенціометрія, волюмометрія). З чим це пов'язане і наскільки надійними є отримані параметри, щоб їх можна було порівнювати між собою? Чому не можна було скористатись одним методом, наприклад, оптичної спектроскопії (колориметрії), адже всі наночастинки мають смугу плазмонного резонансу у видимій області?
2. В літературному огляді автор наводить рівняння 1.45 (С.90) за яким ніби можна вивчати кінетику цементації металу. В рівняння входить сила струму, але не вказано, що мається на увазі, адже процес контактного виділення металу проходить без накладання струму чи напруги. Крім того, рівняння 1.45 статичне, а кінетика – динамічний процес. А от рівняння 1.46 дійсно є кінетичним.
3. Заряд-розрядні характеристики катодних матеріалів, виготовлених на основі нанопорошків нікелю і біметалевих структур досліджували в триелектродній комірці в розчині КОН. Однак, як виготовлялись такі

електроди і як вони поводяться в реальному елементі (схема 2-х електродна), не з'ясовано.

4. Немає пояснення, чому енергії активації зародження і росту AgNPs при відновлення іонів срібла рамноліпідомідом ($E_a = 135 \pm 35$ і 140 ± 40 кДж/моль) суттєво перевищують (вдвічі або втричі) значення E_a інших процесів, що лімітуються перебігом хімічних перетворень. Який зв'язок енергії активації з різницею редокс-потенціалів?
5. Константи швидкостей зародження і росту нової фази залежно від початкової концентрації $Ni(CH_3COO)_2$ мають порядок $10^{-10} - 10^{-8} \text{ с}^{-1}$. (Табл.3.21. С.180), що свідчить про дуже повільний процес. Однак реальна тривалість індукційного періоду не вказана.
6. Згідно даних енергодисперсійного аналізу вміст нікелю у біметалевих частинках Ni-Co становить від 44 до 81% для однієї дисперсії, немає навіть приблизно постійного складу частинок, чому?
7. Результати дослідження перколяційних ефектів в полімер-неорганічних композатах, наповлених наночастинками нікелю, варто би було доповнити розрахунком критичних параметрів провідності не тільки після досягнення порогу перколяції, але й до його досягнення (параметри "t" і "s").
8. Зауваження до оформлення роботи: і) Дисертація написана належною науковою мовою, позаяк деякі терміни і вирази не зовсім вдалі, як, наприклад, "двовимірний (площинний) питомий опір плівки" - краще "поверхневий опір" (С.120). Це ж стосується виразу «жертвний метал» - в електрохімічній практиці, зокрема, в гальваніці, електрокристалізації, електрополімеризації мають на увазі «розчинний анод». ii) Некоректне представлення даних в Таблиці 6.3. Похибка в 3,5 рази перевищує визначений параметр (діаметр частинки) " $d = 180 \pm 700 \text{ нм}$ " (С.264). iii) Деяке непорозуміння викликає початок розділу 5, в якому наведено рівняння, позначене як 3.6 без пояснень величин, що входять до цього рівняння. Таке ж саме рівняння наведено в розділі 3 і пронумероване як 3.7. Можна було дати посилання на це рівняння як 3.7 і не дублювати його в розділі 5.

Висловлені зауваження і запитання мають переважно характер побажань і ні в якій мірі не знижують загальної наукової цінності роботи, яка виконана на високому експериментальному і теоретичному рівні.

Висновок про відповідність дисертації умовам положення та вимогам МОН

Дисертаційна робота Киці Андрія "Кінетика формування Ag-, Cu- та Ni-вмісних наночастинок у розчинах" є закінченою в межах поставлених завдань

науковою працею, містить обґрунтовані висновки на основі одержаних особисто здобувачем достовірних результатів, характеризується єдністю змісту, свідчить про особистий внесок здобувача в науку щодо розв'язання важливої теоретичної та низки прикладних проблем. Робота відповідає принципам академічної доброчесності. Дисертаційна робота вирішує важливу проблему розвитку наукових основ контрольованого синтезу наночастинок металів у розчинах за умов їх гомогенної та гетерогенної нуклеації шляхом встановлення кінетичних закономірностей перебігу реакцій, що супроводжують процес хімічного відновлення іонів металів та визначають взаємозв'язок між умовами синтезу та структурою отримуваних наноматеріалів. Робота має істотне значення для розвитку фізичної хімії, а також суміжних галузей – неорганічної хімії, нанохімії та хімічного матеріалознавства.

За актуальністю, новизною, науковим рівнем, обсягом отриманих результатів та глибиною їхнього аналізу дисертація “Кінетика формування Ag-, Cu- та Ni-вмісних наночастинок у розчинах” відповідає п. 7, 8 та 9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 року № 1197, а також вимогами Міністерства освіти і науки України до докторських дисертацій, а її автор – Киця Андрій Романович заслуговує на присудження наукового ступеня доктора хімічних наук із спеціальності 102 «Хімія» (02.00.04-фізична хімія).

Офіційний опонент:

Доктор хімічних наук, професор, головний науковий співробітник, професор кафедри фізичної та колоїдної хімії Львівського національного університету імені Івана Франка

О.І. Аксіментьєва

Підпис д.х.н., проф. Аксіментьєвої О.І. засвідчую:
Вчений секретар
Львівського національного університету імені Івана Франка, доцент

