ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу Киці Андрія Романовича «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)

1. Актуальність теми дисертаційної роботи.

Впродовж останніх десятиріч спостерігається стрімке зростання кількості публікацій, які присвячені новим методам синтезу наночастинок металів, вивченням їх властивостей та практичним застосуванням. Такий бурхливий ріст наукових досліджень зумовлений розвитком інструментальних і синтетичних методів отримання та дослідження наноматеріалів, які знаходять широке застосування в мікроелектроніці, оптиці, каталізі, медицині, сенсорному аналізі, тощо. Водночас, недостатньо дослідженою є кінетика формування наносистем, зокрема, наночастинок металів. Зазначу, що саме дослідження кінетики таких процесів дозволяє не лише сприяти розумінню механізмів процесів формування наночастинок, алей й бути дороговказом для оптимізації технологічних параметрів отримання наночастинок та масштабування відповідних технологій. Однак, навіть питання відбору найбільш адекватної кінетичної моделі процесу формування наночастинок на сьогоднішній день не має свого остаочного рішення. Лише окремі публікації присвячені вивченню власне кінетичних закономірностей формування металевих наночастинок в таких гетерогенних системах.

Тому дисертаційна робота Киці Андрія Романовича, основна частина якої присвячена дослідженню кінетичних закономірностей відновлення іонів металів в розчинах та встановленню взаємозв’язку між кінетичними параметрами формування наночастинок на основі Ag, Cu, Ni та Co і їх властивостями, є ***актуальною***. Про актуальність дисертаційної роботи свідчить також і включення її результатів до 16 науково-дослідних робіт, керівником яких був дисертант і які виконувалися у Відділенні ФХГК ІнФОВ НАН України в рамках пріоритетного напрямку розвитку науки і техніки «**Нові речовини і матеріали** (*Створення та застосування нанотехнологій і технологій наноматеріалів*)», а також в рамках державних цільових науково-

технічних програм «*Нанотехнології та наноматеріали*» і «*Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд та машин*».

2. Наукова новизна дослідження та отриманих результатів.

В дисертаційній роботі на основі проведеного вперше комплексного дослідження кінетичних і термодинамічних закономірностей формування наночастинок срібла, міді, кобальту і нікелю у воді та розчинах етиленгліколю розвинуто науковий напрям дослідження кінетики формування моно– і біметалевих наноструктур.

В роботі 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;
- на прикладі взаємодії іонів срібла з гідразином методами квантової хімії вперше підтверджена гіпотеза про ступеневий механізм формування критичних зародків наночастинок металів;
- запропоновано кінетичну схему відновлення Ag^+ гідразином на поверхні зростаючої частинки та розраховані константи швидкостей елементарних стадій росту AgNPs і показано, що лімітуючою стадією росту AgNPs є відновлення комплексу $[Ag(N_2H_4)]^+$ на поверхні частинки за присутності гідроксид-іонів;
- досліджена кінетика відновлення $Ni(OH)_2$ гідразином у розчинах етиленгліколю і запропонована кінетична схема формування наночастинок нікелю за умов їх гетерогенної нуклеації;
- досліджена кінетика відновлення іонів срібла наночастинками нікелю і запропонована кінетична схема процесу; показано, що властивості продуктів залежать від вихідної концентрації іонів срібла в реакційній суміші;
- показано, що здатність до електрохімічного наводнення моно- та біметалевих наноструктур на основі нікелю визначається в основному розміром їх кристалітів.

3. Ступінь обґрунтованості наукових результатів, положень і висновків, їх достовірність.

Обґрунтованість та достовірність результатів дисертаційної роботи Киці А. Р. ґрунтується на поєднанні результатів кінетичних досліджень з результатами дослідження структури та властивостей отриманих продуктів, які виконані з використанням сучасних методів, таких як сканівна і трансмісійна електронна мікроскопія, метод дифракції Х-променів, малокутове розсіяння Х-променів, метод низькотемпературної адсорбції азоту, методи енергодисперсійної Х-променевої спектроскопії та спектроскопії в УФ-видимому діапазонах. Для оцінки термодинамічних параметрів окремих стадій формування нанокластеру Ag_4 використаний метод квантово-хімічних розрахунків, який базується на теорії функціоналу густини (DFT), а для моделювання кінетики процесів формування наночастинок металів у розчинах використаний програмний пакет COPASI.

Слід зазначити, що результати досліджень, які отримані різними методами, добре узгоджуються між собою, що також вказує на достовірність отриманих результатів та обґрунтованість висновків дисертаційної роботи.

4. Практична цінність роботи.

Отримані в роботі результати є важливими як з фундаментальної, так і з прикладної точок зору. Зокрема, запропоновані кінетичні моделі та виведені на їхній основі рівняння як для розрахунку кінетичних параметрів окремих стадій росту наночастинок срібла, так і для оцінки розмірів отримуваних наночастинок розширюють і доповнюють уявлення про кінетику формування металевих наночастинок за умов їх гомогенної нуклеації, а тому можуть бути науковою основою для розробки нових методів контрольованого синтезу колоїдних частинок заданого розміру. 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 $NaBH_4$; біметалеві наносистеми Ni-Ag можуть бути використані як магнітосепарабельні каталізатори процесів окиснення органічних субстратів.

Про практичну цінність результатів роботи свідчать «Акт дослідно-промислової перевірки ефективності нанорозмірних композиційних додатків до мастильних матеріалів для вузлів тертя шарошкових бурових доліт», а також 5 патентів на корисні моделі.

5. Загальні відомості про структуру дисертації та аналіз її змісту.

Дисертаційна робота Киці А. Р. є кваліфікаційною науковою працею на правах рукопису і складається з вступу, 7 розділів, висновків, списку використаних джерел з 529 найменувань та 10 додатків (90 ст.). Зміст основної частини викладений на 394 сторінках друкованого тексту, містить 60 таблиць і 166 рисунків. Обсяг, що займають анотація та список використаних джерел літератури – 100 сторінок.

В першому розділі наведено детальний огляд літератури за темою дисертаційної роботи, в якому основна увага зосереджена на аналізі різних теоретичних підходів до опису кінетики зародження та росту нової фази в процесах формування наночастинок металів за умов їх гомогенної та гетерогенної нуклеації. Детально розглянуто різні методи синтезу моно- та біметалевих наноструктур.

Окремий підрозділ присвячений огляду властивостей та можливих сфер застосування металевих наносистем. Зокрема, показано перспективність використання моно- та біметалевих наночастинок на основі нікелю, кобальту міді та срібла в каталітичних процесах, як наповнювача для електропровідних композицій, як антимікробних агентів тощо.

На основі проведеного аналізу літератури автором окреслені основні завдання роботи і можливі шляхи їх вирішення.

У другому розділі дисертаційної роботи наведені характеристики використаних у роботі вихідних речовин та описані методики проведення експериментальних досліджень. Основними методами кінетичних досліджень були фотоколориметрія, пряма потенціометрія та волюмометрія. Для дослідження форми, розміру та структури отриманих наноматеріалів використані методи сканівної і трансмісійної електронної мікроскопії, метод дифракції Х-променів, малокутове розсіяння Х-променів, метод низькотемпературної адсорбції азоту, методи енергодисперсійної Х-променевої спектроскопії та спектроскопії в УФ-видимому діапазонах. Для

оцінки термодинамічних параметрів окремих стадій формування нанокластеру Ag_4 використаний метод квантово-хімічних розрахунків, який базується на теорії функціоналу густини (DFT), а для моделювання кінетики процесів формування наночастинок металів у розчинах використаний програмний пакет COPASI.

У третьому розділі дисертаційної роботи наведені результати досліджень кінетичних закономірностей відновлення іонів срібла, міді та нікелю у воді та етиленгліколі за умов їх гомогенної нуклеації, а також властивості отриманих наночастинок. Показано, що всі кінетичні криві є S-подібними, що вказує на автокаталітичний характер формування наночастинок металів. Проведений аналіз отриманих кінетичних кривих з використанням різних модифікацій моделі Фінке-Ватзкі і розраховані спостережувані константи швидкостей зародження, росту і коагуляції наночастинок. На основі порівняння результатів розрахунків та властивостей отриманих наночастинок показано, що використання різних модифікацій моделі Фінке-Ватзкі для оцінки кінетики формування металевих наночастинок є цілком доцільним з точки зору якісного опису процесу.

Розраховані значення енергій активації зародження та росту нової фази і на основі співставлення активаційних параметрів нуклеації і росту наночастинок з редокс-потенціалами відповідних металів прийняте припущення, що зародження нової фази лімітується хімічним процесом відновлення іонів металів.

У четвертому розділі проведений теоретичний аналіз термодинаміки та кінетики зародження і росту наночастинок металів в розчинах. На прикладі реакції відновлення іонів срібла гідразином з використанням методів квантової хімії показано, що формування критичного зародку шляхом послідовного росту заряджених поліатомних кластерів є термодинамічно ймовірним. Запропонована ступенева схема формування наночастинок металів за умов їх гомогенної нуклеації і на її основі виведені рівняння для розрахунку концентрації утворюваних наночастинок металу і їх розміру. На основі детального аналізу кінетичних закономірностей запропонована кінетична схема відновлення іонів срібла гідразином на поверхні наночастинки срібла та виведене кінетичне рівняння процесу росту наночастинок срібла у водних розчинах.

П’ятий розділ присвячений дослідженню особливостей формування наночастинок срібла і нікелю за умов їх гетерогенної нуклеації. Показана можливість контролювання розміру отримуваних наночастинок срібла підбором концентрацій центрів кристалізації та $AgNO_3$.

Досліджений вплив умов синтезу на властивості наночастинок нікелю, отриманих за умов гетерогенної нуклеації в розчинах «вода / етиленгліколь». Показано, що визначальним чинником, який впливає на розмір отримуваних частинок є склад реакційної суміші – середній діаметр і розмір кристалітів NiNPs в діапазоні концентрацій етиленгліколю від 33 до 89 % практично не змінюється і становлять близько 120 і 13 нм відповідно. Водночас, при зменшенні концентрацій етиленгліколю до 10 % призводить до утворення NiNPs розміром понад 200 нм з розміром кристаліту 17 нм, а подальше зниження вмісту етиленгліколю в розчині – до утворення агломератів нікелю з середнім діаметром ~500 нм і високою полідисперсністю.

З використанням спектроскопічних методів досліджено розчинність $Ni(OH)_2$ в присутності гідразину і показано, що концентрація комплексу $[Ni(N_2H_4)_x]^{2+}$ зростає зі збільшенням вмісту етиленгліколю в реакційній суміші. Досліджені кінетичні закономірності відновлення $Ni(OH)_2$ гідразином і показано, що швидкість зародження нової фази практично не залежить від вихідної концентрації прекурсору, а енергії активації нуклеації і росту NiNPs є практично одинакові і становлять ~40 кДж/моль.

В шостому розділі описані методи синтезу біметалевих наноструктур на основі нікелю, кобальту, міді та срібла. За методом волюметрії досліджена кінетика відновлення суміші гідроксидів кобальту та нікелю гідразином і показано, що швидкість нуклеації Ni-Co-NPs визначається вмістом $Ni(OH)_2$, а швидкість росту – вмістом $Co(OH)_2$ в реакційній суміші. Досліджений вплив вихідної концентрації $AgNO_3$ на особливості цементації іонів срібла наночастинками нікелю. Виявлено, що за низької концентрації Ag^+ срібло кристалізується у вигляді нанопластинок товщиною ~10 нм, а за високої утворюються наностержні срібла з включеннями нікелю.

Сьомий розділ дисертаційної роботи присвячений апробації можливого практичного застосування наноматеріалів на основі нікелю, кобальту, міді та срібла. Показано, що біметалеві наночастинки на основі основі Ni, Co і Cu володіють власною розрядною ємністю і можуть бути

використані як електропровідна зв'язка для приготування електродів Ni-MH батарей. Досліджено каталітичну активність біметалевих наночастинок Ni-Co в реакції гідролізу лужних розчинів $NaBH_4$. Показано, що наночастинки нікелю можуть бути використані як наповнювач з низьким порогом перколяції для приготування електропровідних полімерних композитів. Досліджена антимікробна активність наночастинок срібла, стабілізованих біоПАР. Виявлений синергічний ефект одночасного використання біметалевих наночастинок Cu-Ag та подвійного фосфату магнію і цинку як додатків до мастильних матеріалів.

В додатках наведено список публікацій здобувача за темою дисертації, а також додаткові матеріали (SEM і TEM-зображення синтезованих наночастинок, Х-променеві дифрактограми, результати елементного аналізу зразків тощо), які ілюструють окремі положення автора, викладені в основній частині роботи.

6. Повнота викладення результатів в опублікованих працях.

Зміст дисертаційної роботи опубліковано у 97 наукових працях, а саме: 9 розділів у колективних монографіях (3 з них індексуються НБД Scopus), 34 статті (зокрема, 11 – у наукових фахових виданнях України, 17 – у наукових журналах, що індексуються міжнародною наукометричною базою Scopus), 5 патентів на корисну модель, 50 тез доповідей на наукових конференціях різного рівня. Основні результати дисертації розкрито насамперед в 4 публікаціях у виданнях, які віднесені до першого (Q1), 3 – до другого (Q2) та 5 – до третього (Q3) квартилів відповідно до класифікації SCImago Journal Rank.

Реферат та опубліковані праці у повному обсязі охоплюють змістовну частину дисертаційної роботи. Зміст реферату відповідає змісту дисертації, в ньому аргументовано викладені всі основні положення дисертаційної роботи.

7. Зауваження та побажання до роботи.

1. Огляд літератури перевантажений історичними екскурсами, бібліометричним аналізом та загальновизнаними підходами і фактами, тоді як бракує викладення різноманітних підходів до опису кінетики складних процесів та критичного аналізу наведених в літературі підходів та результатів, зокрема, використання lump моделювання,

відтворюваності синтезу наночастнок, аналізу структури біметалевих наночастинок, комплексоутворення нікелю(II) с гідразином.

2. Розділу 2 бракує детального опису проведення кінетичних експериментів, зокрема, побудови калібрувальних графіків для визначення концентрації реагентів та продуктів, аналізу первинних експериментальних результатів, розрахунку ступеня перетворення реагентів, фіксації умов експерименту. В деяких випадках автор використовує термін «конверсія реакції», який є не коректним, а коректним є термін «конверсія за реагентом». Визначення конверсії за реагентом потребує визначення його концентрації, що не завжди наведено в роботі.
3. Автору було б доцільним більш критично ставитись до термінології. Зокрема, використання терміну автокаталіз є формальним для формальної lump моделі Фінке-Ватзкі, яка може описувати кінетику формування наночастинок. Процес формування наночастинок не є автокаталітичним так само, як не є автокаталітичними процеси полімерізації та ланцюгові процеси. Відмова від такого терміну для опису кінетики процесу призводить до відмови використання такого терміну для аналізу можливого механізму процесу, що може, наприклад, дозволити припустити наявність сильного кооперативного ефекту формування наночастинок на підставі результатів, які наведено у Розділі 3, зокрема, у Таблиці 3.1. та на Рис.3.1.
4. В роботі бажано було б провести аналіз чутливості отриманих кінетичних схем до варіювання параметрів, зокрема, формальних констант швидкості реакцій, температури, концентрації реагентів, іонної сили, pH, тощо, а також обговорити обмеження використання запропонованих моделей, перш за все, моделі формування наночастинок срібла, яка запропонована в Розділі 4. Такий аналіз, зокрема, дозволив би автору зробити нетривіальні висновки щодо відтворюваності синтезу наночастинок.
5. Більшість отриманих наноструктур в роботі охарактеризовано широким набором фізико-хімічних методів аналізу, зокрема, XRD, SAX, TEM, SEM, ізотермами адсорбції азоту. На підставі використання таких методів, автору було б бажано більш детально описати морфологію таких наноструктур на підставі використання сукупності параметрів, а саме, розміру кристалітів, розподілу кристалітів за розмірами, фрактальної

розмірності їх поверхні, розміру первинних та вторинних агломератів, розподілу агломератів за розмірами, ступеня агломерації, фрактальної розмірність агломератів.

6. У Розділі 6 бажано було б більш критично проаналізувати результати отримання біметалевих наночастинок з урахуванням того, що доказ отримання саме отримання біметалевих наночастинок є нетривіальним завданням. Зокрема, лише на підставі аналізу карти елементів для наноструктур нікелю та кобальту, які наведено у Додатоку Е на Рис. Е.1 – Е.4, можна зробити висновок про утворення суміші наночастинок нікелю та кобальту.
7. Робота не позбавлена певних методичних недоліків. Зокрема, в Розділі 3.5.4. на підставі використання спектрального методу знайдено, що константи стійкості координаційних сполук нікелю з гідразином приймають досить великі значення, понад 10^4. Врахування похибки вимірювання зміни концентрації іонів нікелю, яку визначено з електронних спектрів поглинання, не дозволяє коректно визначати такі великі значення констант комплексоутворення. У розділі 7.2.1, для процесу каталітичного розкладу борогідриду натрію автор припускає нульовий порядок за борогідридом. Таке припущення протирічить не тільки літературним даним, але й викладеній автором у розділі 7.2.4 кінетичній схемі процесу. Невдалим також є вибір конверсії реагентів понад 80% для визначення кінетичних параметрів моделі Фінке-Ватзкі у розділі 3.2.1. Відомо, що кінетичні параметри варто визначати за малих ступенів перетворення, а за необхідності, за ступенів перетворення, що не перевищують 70%.

Такі зауваження та побажання жодним чином не впливають на високу позитивну оцінку яскравої дисертаційної роботи А.Р.Киці, а більше слугують дороговказом для подальшої наукової діяльності такого талановитого вченого.

8. Заключна оцінка дисертаційної роботи.

На основі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота Киці Андрія Романовича «Кінетика формування Ag-, Cu- та Ni-вмісних наночастинок у розчинах» є завершеним науковим дослідженням, яке

виконано на дуже високому рівні та вирішує одну з актуальних задач, яка пов'язана з кінетикою формування наночастинок металів. В роботі представлені нові, науково обґрунтовані результати, які у сукупності є важливими для розвитку фізичної хімії, а також суміжних галузей – неорганічної хімії, нанохімії та хімічного матеріалознавства. За актуальністю, науковою новизною, практичним та фундаментальним значенням дисертаційна робота «Кінетика формування Ag-, Cu- та Ni-вмісних наночастинок у розчинах», повністю відповідає вимогам пунктів 7, 8, та 9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 1197 від 17.11.2021 року, а її автор, Киця Андрій Романович, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора хімічних наук зі спеціальності 02.00.04 – фізична хімія.

Офіційний опонент
Завідувач відділу каталітичних синтезів на основі одновуглецевих молекул
Інституту фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського НАН України
член-кореспондент НАН України,
доктор хімічних наук, професор Петро СТРИЖАК

Інститут фізичної хімії ім. Л.В.Писаржевського Ідентифікаційний код 05417213

Підпис Петра Стрижака
ЗАСВІДЧУЮ:
Вчений секретар Інституту фізичної хімії імені Л. В. Писаржевського НАН України
Лідія Дайчік
13 " 02 2023 р.