

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертацію Киці Андрія Романовича

«Кінетика формування Ag-, Cu- та Ni-вмісних наночастинок у розчинах»,
подану на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук
за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія

Металеві наноструктури, які завдяки розмірному ефектові часто проявляють унікальні, непритаманні «масивним» речовинам властивості, є перспективними матеріалами для вирішення широкого спектру прикладних задач в промисловості, зокрема в хімічній, а також в матеріалознавстві, медицині, тощо. Особливої уваги заслуговують поліметалеві наносистеми, у яких можливе поєднання та синергізм властивостей складових компонентів. Про велику зацікавленість наукової спільноти до синтезу та прикладного застосування металевих наносистем свідчить постійний ріст кількості публікацій за цією тематикою, що вказує на перспективність розробки нових способів синтезу наноматеріалів та розширення сфери їх застосування. Водночас слід зазначити, що серед величезної кількості публікацій в галузі нанохімії, лише невелика частка стосується детального вивчення кінетики та механізмів фізико-хімічних перетворень, що відбуваються під час формування наночастинок металів, а серед дослідників все ще немає одностайності щодо механізмів визначальних стадій зародження та росту частинок. Усе це значно ускладнює розробку нових способів прогнозованого отримання наноматеріалів з наперед заданими властивостями. Тому вивчення кінетичних закономірностей формування наночастинок металів та встановлення взаємозв'язку між умовами їх синтезу та функціональними властивостями є **актуальним напрямком досліджень** в галузі фізичної хімії наноматеріалів. Про **актуальність** дисертаційної роботи вказує також факт її виконання у рамках цілої низки держбюджетних та госпдоговірних тем, які виконувалися у Відділенні ФХГК ІнФОВ НАН України, керівником яких був Киця А. Р.

Дисертант поставив собі за **мету** розвинути наукові основи контрольованого синтезу наночастинок металів за умов їх гомогенної та гетерогенної нуклеації в розчинах шляхом встановлення кінетичних закономірностей перебігу відповідних хімічних реакцій та встановити взаємозв'язок між умовами синтезу та структурою отриманих наноматеріалів. І слід відзначити, що провівши величезний обсяг експериментальних досліджень у поєднанні із квантовохімічними розрахунками, а також узагальнивши отримані результати у порівнянні із численними літературними даними, Андрій Романович успішно впорався із поставленим завданням.

Обґрунтованість та достовірність наведених в дисертаційній роботі результатів ґрунтується на поєднанні сучасних арбітражних методів дослідження із квантовохімічними та термодинамічними розрахунками. Зокрема, структура та властивості отриманих наноматеріалів докладно вивчені з використанням сканівної, трансмісійної електронної мікроскопії, трансмісійної мікроскопії високої роздільної здатності, X-променевої порошкової дифракції та малокутового розсіювання X-променів, методу низькотемпературної адсорбції азоту, тощо. Кінетичні закономірності формування наночастинок досліджувалися з використанням таких широко апробованих методів, як фотокolorиметрія,

волюметрія та потенціометрія. Аналіз кінетичних кривих формування наночастинок металів виконано з використанням сучасної програми *Copasi*. Для встановлення структури нанокластерів срібла і комплексних сполук нікелю, а також термодинамічних параметрів їх формування, використані програмні пакети *Morac* і *Gaussian*. Уміле і професійне поєднання таких взаємодоповнюючих методів досліджень та характеристик матеріалів дозволило автору запропонувати кінетичні схеми формування наночастинок металів за умов їх гомогенної та гетерогенної нуклеації. Підтвердженням актуальності та високого рівня досліджень, проведених дисертантом, а також гарантією достовірності отриманих результатів є їх публікація у авторитетних наукових журналах квартилів Q1- Q2, а також їх апробацією на численних наукових конференціях. Загалом отримані автором результати опубліковані у 27 статтях, серед яких 16 у наукових журналах, індексованих наукометричними базами Scopus та/або WoS, а також у 9 розділах колективних монографій.

Практична значимість даної роботи не викликає сумнівів, оскільки отримані автором результати досліджень використовуються в навчальному процесі підготовки фахівців за спеціальністю «Хімія» у Львівському національному університеті імені Івана Франка, про що свідчить розроблений за співавторством дисертанта навчально-методичний посібник для студентів V курсу хімічного факультету; запропоновані в роботі кінетичні моделі розширюють та доповнюють уявлення про процеси формування наночастинок металів у розчинах і можуть бути використані при розробці нових методів отримання наноматеріалів; окремі методи синтезу наночастинок захищені патентами України на корисну модель, а розроблена за співавторства автора композиція для покращення трибологічних властивостей мастильних матеріалів пройшла дослідно-промислову перевірку на підприємстві «Універсальна бурова техніка» (м. Дрогобич, Україна).

Оцінка змісту дисертаційної роботи.

Дисертаційна робота А.Р. Киці складається з переліку умовних позначень та скорочень, вступу, семи розділів, висновків, переліку використаних літературних першоджерел (усього 529 найменувань) та 10 додатків (90 стор., оформлені окремим томом). Зміст основної частини викладений на 394 сторінках друкованого тексту, містить 60 таблиць і 166 рисунків. Реферат адекватно відображає зміст дисертаційної роботи і містить усі необхідні пункти стислого опису дисертації.

У **Вступі** розкрито актуальність вибраної тематики наукових досліджень, показано їх зв'язок з науковими програмами, планами та темами, сформульовано мету і задачі дослідження, які необхідно було вирішити для її досягнення, подано відомості про об'єкт, предмет та методи досліджень, представлено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, а також відмічено особистий внесок в дисертаційну роботу здобувача разом із внеском основних співавторів його публікацій.

У **першому розділі** проведено критичний аналіз наукових публікацій вітчизняних та закордонних вчених за темою дисертаційної роботи. На основі

аналізу величезного масиву літературних даних, автор не лише висвітлює основні підходи до опису кінетики та механізмів формування наночастинок у розчинах, а й вказує на ті чи інші їх недоліки та переваги. Описані основні способи отримання наночастинок металів, а також біметалевих наносистем. Додатково розглянуто окремі перспективи практичного використання моно- та біметалевих наночастинок і на основі проведеного огляду літератури аргументовано мету та основні завдання роботи.

В *другому розділі* описані використовувані методики дослідження кінетики формування наночастинок Ag, Cu, Ni і Ni-Co, а також дослідження їх властивостей. Так, дослідження форми, розміру та структури наночастинок металів проводили з використанням низки сучасних фізико-хімічних методів, зокрема сканівної і трансмісійної електронної мікроскопії, дифракції X-променів, малокутового розсіяння X-променів тощо. Додатково обґрунтований вибір методу квантово-хімічних розрахунків (DFT), а також базисного набору для розрахунку термодинамічних параметрів формування нанокластерів срібла.

Третій розділ дисертаційної роботи присвячений дослідженню впливу умов проведення реакції відновлення іонів срібла, міді та нікелю у воді та етиленгліколі на кінетичні параметри формування металевих наночастинок за умов їх гомогенної нуклеації. Вивчений вплив вихідних концентрацій реагентів на кінетику відповідних реакцій і показано, що кінетичні криві формування наночастинок металів задовільно описуються з використанням різних варіантів автокаталітичної схеми *Фінке–Ватзкі*; розраховані спостережувані константи швидкостей зародження, росту і коагуляції наночастинок; встановлені активаційні параметри процесів нуклеації і росту наночастинок срібла, міді та нікелю; досліджено склад та структуру отриманих наночастинок металів. Зокрема показано, що реакцією відновлення Ag^+ гідратином в розчинах етиленгліколю можна отримати наночастинок срібла розміром ~ 2 нм без використання додаткових поверхнево-активних речовин; досліджений вплив умов «зеленого» синтезу на характеристики AgNPs; виявлено, що при відновлення іонів міді та нікелю гідратином відбувається коагуляція частинок на стадії їх росту.

Четвертий розділ дисертаційної роботи присвячений теоретичному аналізу отриманих в Розділі 3 результатів. На прикладі реакції відновлення Ag^+ гідратином проведено квантово-хімічне моделювання утворення нанокластеру срібла. Показано, що термодинамічна ймовірність приєднання Ag^+ до зростаючого нанокластеру є вищою, порівняно з приєднанням атома срібла. Запропонована кінетична модель формування наночастинок срібла за умов їх гомогенної енуклеації, на основі якої виведені рівняння для розрахунку концентрації та розмірів отримуваних частинок. Запропонований механізм росту наночастинок срібла та розраховані константи швидкостей елементарних стадій.

У *п'ятому розділі* наведені результати дослідження кінетики формування наночастинок срібла і нікелю за умов їх гетерогенної нуклеації. Досліджені кінетичні закономірності формування наночастинок срібла за присутності додатково внесених в реакційну суміш срібних центрів кристалізації і показана

можливість контролювання розміру отримуваних наночастинок срібла підбором вихідних концентрацій реагентів. Досліджено вплив умов синтезу на характеристики наночастинок нікелю, отримуваних за умов гетерогенної нуклеації в розчинах вода/етиленгліколь. Зокрема, досліджено вплив концентрації прекурсору і складу розчинника на кінетику реакції відновлення гідроксиду нікелю гіdraзином. Встановлені активаційні параметри нуклеації і росту наночастинок нікелю. На основі порівняння результатів кінетичних і спектрофотометричних досліджень з результатами електронно-мікроскопічних і структурних досліджень запропонована схема формування наночастинок нікелю в гетерогенних системах.

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

Сьомий розділ дисертаційної роботи присвячений дослідженню можливих галузей практичного застосування синтезованих металевих наночастинок. Зокрема, показано перспективність використання моно- та біметалевих наночастинок на основі Ni, Co та Cu як активних електропровідних додатків для приготування негативних електродів Ni-MH батарей. Встановлено, що такі нанопорошки володіють суттєвою власною розрядною ємністю (до 140 мАгод/г). Досліджена каталітична активність біметалевих наночастинок Ni-Co в процесах генерування водню гідролізом лужних розчинів NaBH_4 . Показана перспективність використання наночастинок нікелю як наповнювачів з низьким порогом перколяції для приготування електропровідних полімерних композицій. Показана висока антимікробна активність стабілізованих біоПАР наночастинок срібла відносно окремих бактерій-фітопатогенів. 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.

В *додатках* приведено список публікацій здобувача за темою дисертації (всього понад 90), а також ілюстративні результати досліджень отриманих наноматеріалів.

Наукова новизна дисертаційної роботи.

Вперше виявлені кореляції між спостережуваними константами швидкостей нуклеації, росту та агрегації і полідисперсністю отримуваних наночастинок міді і срібла.

Вперше виведені рівняння для розрахунку концентрації утворюваних частинок та їх розмірів за значеннями спостережуваних констант швидкостей нуклеації і росту.

Вперше досліджена кінетика формування наночастинок нікелю реакцією відновлення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ гіdraзином у розчинах етиленгліколю, встановлені

активаційні параметри зародження і росту частинок та показано, що основним чинником, який визначає розмір NiNPs, є склад розчинника.

Вперше досліджена кінетика формування біметалевих наночастинок Ni-Co за реакцією відновлення відповідних гідроксидів гідразином у водних розчинах етиленгліколю і показано, що швидкість нуклеації Ni-Co-NPs визначається концентрацією Ni(OH)₂, а швидкість росту – концентрацією Co(OH)₂.

Вперше показано, що здатність до наводнення моно- та біметалевих наноструктур на основі нікелю визначається розміром кристалітів, через межі між якими може дифундувати та/або адсорбуватися водень.

Загалом дисертаційна робота А. Р. Киці справляє дуже добре враження, хоча до тексту рукопису можна зробити деякі *окремі зауваження*.

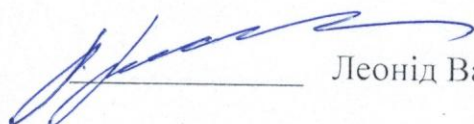
1. На мою думку, у вступній частині варто було б згадати про відомий токсичний вплив наночастинок важких металів на людський організм та оточуюче середовище, особливо у «вільному» аерозольному стані (див., напр. *Sengul, A.B., Asmatulu, E. Toxicity of metal and metal oxide nanoparticles: a review. Environ Chem Lett 18, 1659–1683 (2020). <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01033-6>*). Адже про цей надзвичайно важливий аспект часто забувають у своєму захопленні унікальними властивостями нанопорошків та багатообіцяючими можливостями їх застосування. У цьому зв'язку мені видається дуже дискусійним можливе використання нанопорошків Ag для «приготування розчинів для дезінфекції приміщень» (с. 318 дисертації).

2. Інше моє зауваження стосується визначення розмірів кристалітів за даними X-променевої порошкової дифракції. З цією метою автор використав відому формулу Шерера, яка, проте, не враховує впливу мікронапружень $\langle \epsilon \rangle$ (дисперсії міжплощинних віддалей $\langle \Delta d/d \rangle$) на розширення дифракційних максимумів. Останнім фактором не можна нехтувати, особливо при аналізі наночастинок, одержаних гетерогенною нуклеацією та у випадку бі-металевих наночастинок. Розділити ж вплив розміру кристалітів D та мікронапружень $\langle \epsilon \rangle$ на розширення Бреґівських максимумів та визначити обидва ці мікроструктурні параметри можна із аналізу кутової залежності ширини дифракційних максимумів графічним методом Вільямсона-Хола, або ж повнопрофільним уточненням структури за Рітвельдом. Зокрема, для мене немає жодних сумнівів, що проілюстровані на Рис. 6.5 дисертації профілі дифракційних максимумів біметалевих наночастинок Ni-Co правильніше було б інтерпретувати не як гіпотетичне розщеплення піків (яке зовсім не очевидне), а як додаткове розширення Бреґівських максимумів внаслідок дисперсії міжплощинних віддалей $\langle \Delta d/d \rangle$, що таким чином дало б можливість одночасно визначити як середній розмір кристалітів, так і величину мікронапружень $\langle \epsilon \rangle$. Ще зауважу, що у всіх трьох вищезгаданих методах необхідно враховувати внесок інструментального розширення у загальну (виміряну) ширину дифракційних максимумів, що досягається зйомкою еталонного зразка. Без його врахування, розраховані значення розмірів кристалітів ЗАВЖДИ будуть заниженими.

Заключна оцінка дисертаційної роботи. Дисертаційна робота А. Р. Киці присвячена вирішенню важливої проблеми в галузі фізичної хімії, а саме, встановленню взаємозв'язку між кінетичними параметрами формування та властивостями утворених наночастинок металів. Робота містить нові, науково обґрунтовані результати, які є важливими для розвитку суміжних галузей – неорганічної хімії, нанохімії та матеріалознавства. Висновки ґрунтуються на достатньому масиві експериментальних даних, а робота в цілому є завершеним в рамках поставлених завдань науковим дослідженням.

Таким чином, вважаю, що 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
професор кафедри напівпровідникової
електроніки
Національного університету
«Львівська Політехніка»
доктор хімічних наук, професор


Леонід Василечко

08.02.2023 р.

Підпис д.х.н, професора Василечка Л.О.

засвідчую

Вчений секретар
Національного університету
«Львівська Політехніка»




Роман Брилинський