

На правах рукописи

КОЛОДИН Алексей Никитич

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ
СУЛЬФИДА КАДМИЯ И ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ В ВОДНЫХ
И ОБРАТНОМИЦЕЛЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель:

доктор химических наук, заведующий лабораторией
Булавченко Александр Иванович

Официальные оппоненты:

член-корреспондент РАН, главный научный сотрудник
Ремпель Андрей Андреевич
ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН,
г. Екатеринбург

доктор химических наук, главный научный сотрудник
Михлин Юрий Леонидович
ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН,
г. Красноярск

Ведущая организация:

ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,
г. Новосибирск

защита состоится «16» мая 2018 г. в 10.00 часов
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
в ФГБУН Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
ФГБУН Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
и на сайте организации по адресу:
<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «20» марта 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор физико-математических наук

В.А. Надолинный

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Сульфид кадмия является полупроводниковым материалом, широко используемым в различных высокотехнологичных приложениях солнечной энергетики, фотокатализе и микроэлектроники. Трансформация CdS в наноструктурированное состояние в виде наночастиц-квантовых точек и тонких пленок приводит к появлению новых уникальных оптических и фотоэлектрических свойств.

Стабильные концентрированные органо- и гидрозоли «свободных» (т.е. не связанных коагуляционными контактами и совершающих броуновское движение) наночастиц CdS являются перспективными кандидатами на роль наночернил для 2D печати, компонентов для создания композитных материалов с равномерным распределением квантовых точек по всему объему композита. Таким образом, исследование закономерностей образования наночастиц CdS и поиск новых синтетических систем являются актуальной задачей.

Степень разработанности темы. На данный момент в литературе представлено огромное число публикаций, посвященных наночастицам CdS (по нашим оценкам, полученным на основе данных ряда поисковых систем, по степени популярности наночастицы CdS делят почетное третье место с наночастицами SiO₂, отдавая пальму первенства лишь наночастицам Au и Ag). Наночастицы CdS получены методами осаждения из газовой (CVD) и водной фаз – chemical bath deposition (CBD) с использованием различных сульфидизаторов (H₂S, Na₂S, (NH₄)₂S, SC(NH₂)₂, C₂H₅CS, Na₂S₂O₃). При этом по технологии CBD синтез проводился как в «обычных» водных растворах, так и в ограничивающих полостях разнообразных нанореакторов: обратных и прямых мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ), гелях и полимерных матрицах.

Множество работ посвящено исследованию структуры и морфологии пленок, полученных из наночастиц CdS, а также демонстрации возможностей их практического использования [1,2]. Тем не менее, несмотря на хорошую изученность, ряд принципиальных вопросов касательно синтеза наночастиц и их характеристики остается нерешенным, в том числе:

- возможность получения стабильных концентрированных органозолой наночастиц CdS с кинетически контролируемым размером;
- влияние «объемного» зародышеобразования частиц CdS в водных растворах на формирование тонких поверхностных пленок CdS;
- получение покрытий на основе CdS с регулируемой смачиваемостью.

Цель работы заключалась в проведении сравнительного исследования механизмов образования и роста наночастиц CdS в полярных полостях обратных мицелл Tergitol NP-4* в *n*-декане, в водных растворах

* Tergitol NP-4 – 4-нонилфенол этоксилат (неионогенный ПАВ).

в отсутствие стабилизатора и на поверхности полистирольных подложек при использовании одних и тех же реагентов (тиомочевины и CdCl_2). Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

- разработка методики получения стабильных концентрированных органоzeлей наночастиц CdS с кинетически контролируемым размером, включая:
 - исследование кинетики процессов зародышеобразования и роста наночастиц в обратномиееллярных растворах Tergitol NP-4 в *n*-декане;
 - формирование поверхностного заряда и выделение концентрированного органоzeля методом неводного электрофореза;
- исследование процессов образования и роста частиц CdS в объеме водно-аммиачного раствора и на поверхности полистирольной подложки в отсутствие стабилизаторов;
- изучение смачиваемости полученных подложек в зависимости от степени заполнения и шероховатости;
- оценка возможности использования органоzeлей и пленок CdS фотокаталитических и фотовольтаических устройствах.

Научная новизна. На основании экспериментальных данных спектрофотометрии, фотон-корреляционной спектроскопии (**ФКС**) и просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**) предложена кинетическая модель реакции тиомочевинного синтеза наночастиц CdS в обратных мицеллах Tergitol NP-4 в *n*-декане. В рамках кинетической модели получено уравнение для расчета текущего фактического диаметра наночастиц CdS в органоzeлях.

Методами спектрофотометрии, статического светорассеяния (**SLS**) и ФКС определены качественные закономерности формирования и роста частиц CdS в отсутствие стабилизаторов в водно-аммиачном растворе.

На примере пленок CdS предложен общий подход оценки равновесных краевых углов и энергетических характеристик гладких химически однородных поверхностей, основанный на моделях Вентцеля, Оуэнса-Вендта и Ву. Найдены значения краевых углов, работы адгезии, удельной свободной поверхностной энергии и коэффициентов растекания различных растворителей на гладкой химически однородной поверхности CdS . На основании термодинамических подходов показана возможность создания гидрофильных, гидрофобных и супергидрофобных систем CdS .

Практическая значимость. Разработанный способ синтеза стабильных концентрированных органоzeлей наночастиц CdS может быть использован для получения сольвентных наночернил с квантовыми точками для 2D-печати. Полученные микроэмульсии и пленки представляют интерес в качестве активных элементов в фотокаталитических и фотовольтаических устройствах. Оригинальная методика определения шероховатости пленок, образованных наночастицами, дает возможность рас-

считывать термодинамические параметры гладких, химически однородных поверхностей различных материалов и конструировать поверхности с заданной смачиваемостью. Численные значения работ адгезии и удельных свободных поверхностных энергий могут быть использованы для оценки работ образования критических зародышей в условиях гомогенной и гетерогенной нуклеаций.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования включала в себя комплексное изучение современными физико-химическими методами динамики роста частиц CdS в процессе тиомочевинного синтеза в отсутствие и при наличии мицеллярного окружения, а также характеризацию полученных дисперсных систем: органо-нозолей и пленок.

Рост частиц в жидких фазах исследовали с помощью спектрофотометрии, ПЭМ и ФКС с применением различных алгоритмов обработки автокорреляционной функции. Электрокинетический потенциал наночастиц определяли методом фазового анализа рассеянного света (**PALS**).

Наночастицы на подложках изучали сканирующей электронной микроскопией (**СЭМ**), атомно-абсорбционной спектроскопией (**ААС**), РФА и спектрофлуориметрией, энерго-дисперсионным анализом (**EDX**). Смачиваемость пленок исследовали методом краевых углов; удельные свободные поверхностные энергии рассчитывались с привлечением моделей Оуэнса-Вендта и Ву. Работы адгезии оценивали, используя подход Джирифалко-Гуда-Фоукса, а также уравнение Дюпре-Юнга.

На защиту выносятся:

- результаты кинетических исследований тиомочевинного синтеза наночастиц CdS в обратных мицеллах Tergitol NP-4 в *n*-декане: двустадийная модель формирования и роста частиц, значения наблюдаемых констант скорости и энергий активации;
- способ получения стабильных концентрированных органонозолей наночастиц CdS с кинетически контролируемыми размерами, включающий синтез и концентрирование наночастиц методом неводного электрофореза;
- результаты исследований процессов роста частиц CdS в объеме водно-аммиачных растворов и на поверхности полистирольных подложек в отсутствие мицеллярного стабилизатора;
- оригинальная методика определения шероховатости пленок и нахождения параметров смачивания гладкой химически однородной поверхности CdS, основанная на подходах Вентцеля, Оуэнса-Вендта и Ву.

Личный вклад автора. Все эксперименты с привлечением современных физико-химических методов (ФКС, PALS, SLS, спектрофотометрии, электронной микроскопии и краевых углов), обработка результатов, полученных при исследовании закономерностей образования и роста

наночастиц и пленок CdS в жидких средах и на подложках, а также исследование их свойств выполнены непосредственно автором.

Совместно с научным руководителем соискатель участвовал в постановке цели и задач исследования. Разработка методик синтеза, анализ экспериментальных данных и подготовка к публикации работ по теме диссертации осуществлялись соискателем совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Апробация работы. Результаты работы представлены на 18-ом конкурсе-конференции научных работ имени академика А.В. Николаева (Новосибирск, 2014), 4-ой Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, 2015), 6-ой Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе, 2016), Конкурсе-конференции молодых учёных, посвященной 80-летию со дня рождения Е.В. Соболева (Новосибирск, 2016), Конкурсе-конференции молодых учёных, посвященной 60-летию ИХ СО РАН (Новосибирск, 2017).

Публикации. По теме диссертационной работы опубликованы 3 статьи, из них 2 – в российских рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК РФ и 1 статья в рецензируемом зарубежном журнале, все публикации входят в международную базу научного цитирования Web of Science, и 4 тезиса докладов на российских и международных конференциях.

Степень достоверности результатов исследований. Результаты работы автор обсуждал на международных и отечественных конференциях с известными специалистами, работающими в области синтеза и исследования органоzeлей наночастиц и пленок; результаты работы также прошли экспертизу перед опубликованием в рецензируемых научных журналах, согласуются с результатами других исследований и признаны достоверными.

Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия. Диссертационная работа соответствует п.п. 3-5 паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения с выводами и списка цитируемой литературы, содержащего 165 наименований. Общий объем диссертационной работы составляет 120 страниц, включая 10 таблиц и 36 рисунков.

Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных исследований ИХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программа ФНИ СО РАН V.44.4 «Развитие научных основ новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе» при поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-00080) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 13-03-12118 оф_и_м).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении указаны актуальность проводимых исследований и цель работы; приведены научная новизна, практическая значимость полученных результатов, а также методология и методы диссертационного исследования; перечислены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации содержит литературный обзор, в котором рассмотрены основные методы получения CdS в виде стабильных золей наночастиц и пленок, описаны основные подходы к описанию смачиваемости твердых поверхностей различной морфологии и химического состава, описана возможность применения золей наночастиц полупроводниковых материалов в качестве фотокаталитических и фотовольтаических систем. Выявлен ряд нерешенных принципиальных вопросов, касающихся механизмов синтеза стабильных наночастиц и пленок, и определены способы их решения, а также направления дальнейших исследований.

На основании критического анализа литературных данных показано, что для получения стабильных органозолей наночастиц с кинетически контролируемым размером наиболее перспективны в качестве реакционной среды мицеллярные нанореакторы, образованные молекулами ПАВ. Для создания пленок CdS с определенной нано- и микротекстурой – хорошо изученные водные растворы в отсутствие ПАВ-стабилизаторов. В качестве сульфидизатора в обоих случаях лучше всего подходит тиомочевина, так как в результате терморегулируемого гидролиза S^{2-} вводится в реакционные среды постепенно. Это дает дополнительную возможность более тонкого регулирования процессов синтеза наночастиц CdS заданного размера, как в полярных полостях обратных мицелл, так и на поверхности подложек.

Во второй главе представлена экспериментальная часть работы, включающая описание используемых реактивов, подложек, приборов и установок, исследуемых образцов, методик их получения и характеристики.

Синтез наночастиц CdS

Мицеллярный синтез наночастиц. Стабильные органозоли с наночастицами CdS получали при смешивании двух равных объемов (5 мл) мицеллярных растворов Tergitol NP-4 в *n*-декане с исходными реагентами: тиомочевинной (*Thio*) и $CdCl_2$. Мицеллярные растворы реагентов готовили путем инъекционной солюбилизации 2 об % водно-аммиачных растворов тиомочевины и $CdCl_2$ в раствор Tergitol NP-4 в *n*-декане. Концентрация аммиака составляла 4 М, концентрации $CdCl_2$ и *Thio* в результирующем мицеллярном растворе были равны 1.8×10^{-3} и 1.8×10^{-2} М, соответственно.

Процесс роста наночастиц прерывали разбавлением реакционной смеси раствором АОТ* в *n*-декане (1:1 по объему). Концентрации Tergitol NP-4

* АОТ – бис-(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия (анионный ПАВ).

и АОТ были равными и составляли 0.25 М. Синтезы проводили при постоянной температуре, которую варьировали в диапазоне 313-333К.

«Водный» синтез наночастиц. Частицы CdS получали при смешивании двух равных объемов (5 мл) водно-аммиачных растворов исходных реагентов: тиомочевины и CdCl_2 . Концентрации CdCl_2 и *Thio* в результирующем растворе были равны 1.5×10^{-2} и 1.5×10^{-1} М, соответственно.

Частицы CdS образовывались как в объеме водных растворов, так и на поверхности вертикально ориентированных полистирольных подложек. Температуру синтеза изменяли от 293 до 313К. Процесс роста наночастиц прерывали резким охлаждением реакционной смеси до комнатной температуры.

В ряде экспериментов исходные растворы и реакционную смесь фильтровали с помощью системы BI-SFS (Brookhaven Inst. Corp., США), оснащенной мембранным политетрафторэтиленовым фильтром со средним размером пор 200 нм (фирмы Sartorius, Германия).

Исследование динамики роста наночастиц

Спектрофотометрия. Электронные спектры поглощения наночастиц регистрировались в процессе синтеза *in situ* на спектрометре Shimadzu 1700 в кварцевых 1 см кюветах. Спектры экситонного поглощения с плохо разрешенным максимумом поглощения соответствовали описанным спектрам поглощения частиц CdS малого размера в золях. Коэффициент экстинкции для CdS в аммиачно-тиомочевинной среде составил $2.2 \cdot 10^3$ л/(моль·см) на длине волны 400 нм, а в микроэмульсиях Tergitol NP-4 – $1.09 \cdot 10^3$ л/(моль·см) на длине волны 450 нм.

Фотон-корреляционная спектроскопия. Эффективный гидродинамический диаметр наночастиц в органозолях и водно-аммиачных растворах определяли в процессе синтеза *in situ* на спектрометрах 90Plus и NanoBrook Omni (Brookhaven Inst., США). Автокорреляционная функция обрабатывалась с использованием мономодального анализа по методу куммулянтов и полимодального анализа при помощи алгоритма Non-Negatively Constrained Least Squares. Гидродинамический диаметр наночастиц рассчитывался из коэффициентов диффузии по уравнению Стокса-Эйнштейна для частиц сферической формы. Значение диаметра определялось как среднее из 25-50 измерений.

Просвечивающая электронная микроскопия. Диаметр ядра наночастиц в органозолях также определяли *ex situ* с помощью электронного микроскопа JEM-2010 с максимальным разрешением 0.2 нм на точку. Для этого необходимо было отделить наночастицы от избытка ПАВ. С этой целью в начале наночастицы CdS концентрировали с помощью неводного электрофореза, затем электрофоретический концентрат разбавляли в 500 раз толуолом. Каплю полученного раствора наносили на мембрану и вы-

сушили при комнатной температуре. Функцию распределения наночастиц по размеру строили из 100-200 измерений при различных увеличениях.

Электрофоретический концентрат получали методом неводного электрофореза в электрофоретической ячейке с вертикальной ориентацией плоскопараллельных электродов (площадь каждого составила 4.2 см²; межэлектродный зазор – 0.8 см). На электроды подавалась разность потенциалов 70-600 В от двух источников постоянного напряжения Б5-50 (Россия), соединенных последовательно.

Для формирования положительного заряда на наночастицах реакцию смесь разбавляли в 2 раза 0.25 М раствором АОТ в *n*-декане. Электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) наночастиц в органозолях измеряли с помощью метода фазового анализа рассеянного света на угле 15° в специальной ячейке SRR2 спектрометра NanoBrook Omni. Для всех систем зависимости скорости движения наночастиц от напряжения поля были линейными, что свидетельствовало о выполнимости критериев «истинного» электрофореза [3]. Электрофоретическая подвижность определялась из угла наклона, а расчет ζ -потенциала производился по формуле Дебая-Хюккеля.

Сканирующая электронная микроскопия. Измерение размеров частиц (а также анализ их формы) на полистирольных пластинках проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения JEOL JSM 6700F. Образцы (с предварительно напыленным 3-5 нм слоем Au-Pd) сканировались как под прямым углом к поверхности, так и при повороте образца на угол 75 градусов. Функции распределения частиц по размерам строили по измерениям диаметров 100-500 частиц при различных увеличениях.

Суммарную массу наночастиц определяли после растворения пленки на атомно-абсорбционном спектрофотометре Z-8000 (Hitachi) в воздушно-ацетиленовом пламени на аналитической длине волны Cd²⁺ (228.8 нм).

Свойства пленок и наночастиц в органозолях

Смачиваемость пленок CdS. Измерения краевых углов на различных подложках проводили на приборе OCA 15 PRO фирмы Dataphysics (Германия) в режиме лежащей капли. Капли формировали на открытом воздухе при температуре 298 ± 1К. В качестве тестовых жидкостей задействовали растворители с разной полярностью: формамид, диэтиленгликоль и дистиллированную воду. Для одной капли краевой угол определяли как среднее из 15-30 измерений; капли формировали на 5 разных участках подложки. Полученные значения усредняли.

Фотокаталитическая активность CdS. Проводили сравнительное исследование фотокаталитической активности «свободных» наночастиц (с диаметром 9 нм) в мицеллярном растворе АОТ в *n*-декане и наночастиц на полистирольной подложке (170 нм) в водном растворе. В качестве

модели анализировалась фотодеструкция красителя «малахитовый зеленый», концентрация которого для всех систем составляла $1.1 \cdot 10^{-6}$ М. В первом случае раствор красителя вводился в мицеллы с помощью инъекционной солюбилизации.

Все образцы располагались на расстоянии 7.5 см от источника УФ-излучения (УФ-лампа «Хроматоскоп 3М» мощностью 100 Вт). Динамику процесса деструкции красителя контролировали по изменению оптической плотности во времени с помощью спектрофотометра Shimadzu 1700.

Фотовольтаические свойства CdS. Сравнительное исследование фотовольтаических свойств наночастиц, полученных различными способами, проведено с помощью электрохимических ячеек Cd/CdS/Na₂S₂/Pt с полисульфидным электролитом (4 мл). Наночастицы CdS на проводящий Cd электрод (1.5 см²) высаживали следующим образом:

- синтезом в водном растворе (аналогично получению пленок CdS на полистирольных подложках);
- электрофоретический концентрат наночастиц CdS (9 нм), полученных в мицеллах, наносили на электрод методом Doctor Blade, затем высушивали на воздухе в течение нескольких часов.

Ячейка освещалась сверху (10-20 см) галогенной лампой (TDM Electric, мощностью 300 Вт). ЭДС ячейки определяли с помощью модуля АЦП Zet-lab 16 (программное обеспечение Zetpanel), связанного с ПК USB-кабелем, и контролировали вольтметром В7-38 (Россия).

В третьей главе диссертации представлены механизмы формирования и роста частиц CdS в водных аммиачных растворах и обратных микроэмульсиях Tergitol NP-4 в *n*-декане.

Динамика роста частиц CdS в микроэмульсиях. По результатам кинетических исследований, проведенных с помощью спектрофотометрии и ФКС (рис. 1), предложена кинетическая модель тиомочевинного синтеза наночастиц CdS в мицеллах Tergitol NP-4 в *n*-декане.

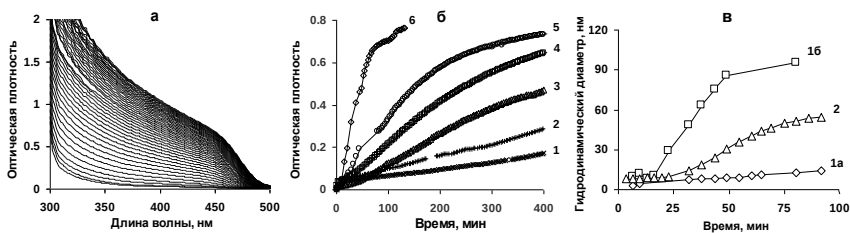
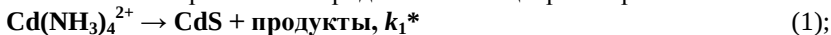


Рис. 1. Кинетические исследования: эволюция спектра поглощения реакционной смеси в процессе синтеза наночастиц CdS (сканирование спектра во времени от 4.5 до 553.5 мин с шагом 3 мин, $T = 323\text{K}$) (а); кинетические кривые при $\lambda = 450$ нм и разных температурах (б):

313 (1), 318 (2), 321 (3), 323 (4), 328 (5) и 333K (6); зависимости гидродинамического диаметра частиц от времени синтеза при $T = 323\text{K}$ (1а – мода «пустых» мицелл, 1б – мода наночастиц CdS в полимодальном распределении, 2 – мономодальное распределение) (в)

Модель включает две последовательные стадии. На первой происходит гомогенное образование зародышей частиц в растворе:



на второй – их автокаталитический рост за счет гетерогенной реакции на непрерывно увеличивающейся поверхности:



В условиях реакции псевдо-первого порядка по кадмию определены эффективные константы скорости стадий k_1^* и k_2^* , а также оценены эффективные энергии активации (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Эффективные константы скорости (k_1^* , k_2^*) и энергии активации (E_a)

T, K	$k_1^* \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$k_2^*, \text{M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$
321	1.8 ± 0.1	0.051 ± 0.002
323	2.5 ± 0.1	0.086 ± 0.002
328	4.7 ± 0.5	0.108 ± 0.007
333	15 ± 9	0.49 ± 0.09
$E_a, \text{кДж/моль}$	$(16 \pm 9) \cdot 10$	$(15 \pm 3) \cdot 10$

На основе найденных констант по уравнению (4) можно рассчитать зависимость диаметра наночастиц от времени синтеза:

$$d_t^3 = d_{\max}^3 \cdot \beta \cdot \{e^{\alpha t} - 1\} / \{1 + \beta \cdot e^{\alpha t}\} \quad (4),$$

где $\alpha = k_1^* + k_2^* \cdot c'_{\text{Cd}}$, $\beta = k_1^* / (k_2^* \cdot c'_{\text{Cd}})$, $c'_{\text{Cd}} \approx [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]_t + [\text{CdS}]_t$, $d_{\max}$ – максимальный диаметр наночастиц CdS.

Предложенная модель согласуется с результатами ФКС при 323K, полученными в режиме *in situ* (рис. 1 в). Согласно данным мономодального и полимодального распределений на начальном этапе синтеза рост гидродинамического диаметра частиц практически не наблюдается: на этой стадии формируются зародыши наночастиц, размер которых меньше размеров мицелл, поэтому спектрометр фиксирует только мицеллы. Далее, спустя 17-20 минут от начала синтеза, наблюдается постепенный рост частиц.

Размер частиц первой моды не меняется во времени, поэтому она была отнесена к «пустым» мицеллам, тогда как вторая мода соответствует мицеллам с частицами CdS и непрерывно увеличивается, достигая значений 100 нм. Данное значение является суммой диаметра наночастицы и удвоенной толщины адсорбционного слоя ПАВ, состоящего из пустых мицелл ПАВ.

Для определения диаметра наночастиц без адсорбционного слоя процесс роста наночастиц прерывали разбавлением реакционной смеси раствором АОТ в *n*-декане. Согласно результатам PALS, добавление АОТ привело также и к формированию поверхностного заряда на наночастицах CdS (ζ -потенциал 6.1 ± 0.8 мВ). Наличие поверхностного заряда позволило провести неводный электрофорез, выделить частицы CdS из реакционной среды и измерить их размер методом ПЭМ (рис. 2). Как следует

из полученных данных, временная зависимость диаметра мицелл хорошо описывается уравнением (4) при $d_{\max} = 30$ нм (рис. 3).

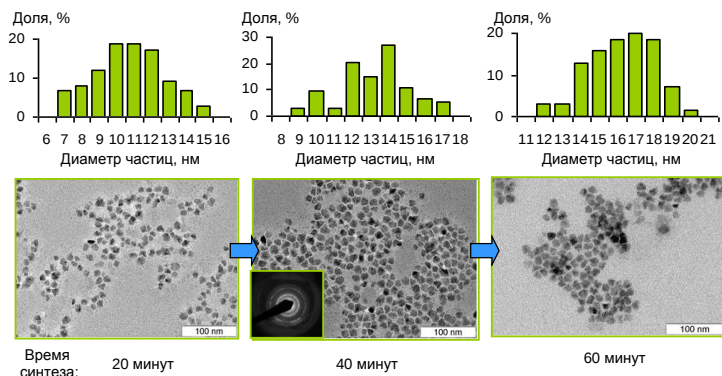


Рис. 2. Динамика роста частиц CdS в органозолях (во вставке приведена дифрактограмма наночастиц CdS, полученных в результате синтеза при 323К в течение 40 минут)

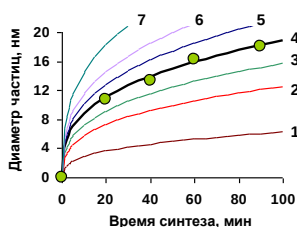


Рис. 3. Рассчитанные зависимости диаметра частиц CdS в органозолях при $d_{\max}$ 10 (1), 20 (2), 25 (3), 30 (4 – соответствует данным ПЭМ), 35 (5), 50 нм (6)

($dV_{1\omega}/dt$, $(6 \pm 1) \cdot 10^{-1}$ нм³/с), количеству (dN/dt , 12 ± 1 с⁻¹). Отметим, что численные концентрации частиц CdS, рассчитанные по данным ПЭМ практически не менялись во временном интервале от 20 до 90 минут синтеза; их усредненное значение составило $4.6 \cdot 10^{15}$ л⁻¹. Постоянство концентраций свидетельствует о том, что на второй стадии новых зародышей CdS уже не формируется и подтверждает разработанную кинетическую модель.

Методом РФА (рис. 2) установлено, что частицы CdS в органозолях имеют кристаллическую решетку и являются поликристаллическими с преобладанием нанокристаллов кубической модификации.

Рост частиц в отсутствии мицеллярного стабилизатора. Согласно результатам ФКС и спектрофотометрии формирование и рост частиц в объеме водно-аммиачных растворов протекает непрерывно сразу после

смешивания растворов исходных реагентов (рис. 4 а, б, в). Интенсивность светорассеяния и оптическая плотность при 323К проходит через максимум, что свидетельствует о коагуляции и начале седиментации наночастиц.

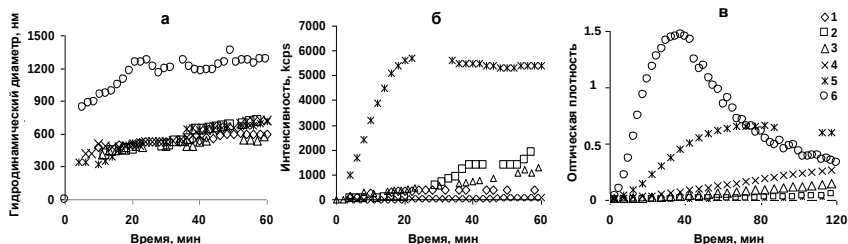


Рис. 4. Зависимости эффективного гидродинамического диаметра (а), интенсивности светорассеяния (б) и оптической плотности на длине волны 400 нм (в) золей CdS от времени синтеза при 293 (1), 298 (2), 303 (3), 308 (4), 313 (5), 323К (6)

К сожалению, в отличие от обратномиецеллярных систем, интенсивные коагуляционные и седиментационные процессы не позволяют провести более детальное исследование динамики роста частиц с привлечением кинетических моделей. Тем не менее, на основе полученных результатов процесс нуклеации частиц в отсутствии стабилизатора можно представить следующим образом:

- на первом этапе формируются зародыши наночастиц с размером менее 3-х нм;
- вторая стадия (быстрая коагуляция зародышей) характеризуется скачкообразным формированием «первичных» наночастиц из зародышей;
- на третьей стадии происходит образование и седиментация микро-частиц.

Следует отметить, что при непрерывном фильтровании реакционной смеси формирование и рост наночастиц CdS в объеме не зафиксирован. Таким образом, в отсутствии стабилизаторов невозможно получить стабильные гидрозоли наночастиц CdS, однако, на поверхности кювет появляются равномерно окрашенные пленки.

Рост частиц на поверхности подложки. Методами РФА и EDX-анализа и флюоресценции исследованы пленки наночастиц CdS, выращенные на поверхности полистирольной подложки (рис. 5 а, б). Образцы представляют собой химически однородные поверхности CdS. Кристаллическая фаза образца представлена кубической модификацией CdS, а также имеется ряд неидентифицированных пиков небольшой интенсивности. Спектры люминесценции плёнок, сделанные на разных участках и нормированные на интенсивность при 500 нм, отличались не более чем на 10%, что демонстрирует однородность выращенных плёнок.

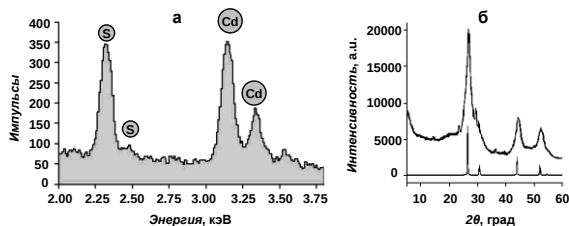


Рис. 5. EDX-спектры (а) и дифрактограммы (б – экспериментальная сверху и теоретическая снизу) наночастиц CdS

Непрерывное фильтрование реакционной смеси не влияет на динамику роста частиц на поверхности. Согласно данным СЭМ численная концентрация и линейные размеры частиц на поверхности практически одинаковы (рис. 6 а, б). При этом продуктов объемной нуклеации CdS – агломератов частиц неправильной формы (рис. 6 в) – на исследуемых образцах не обнаружено, следовательно, процессы объемной нуклеации не влияют на динамику роста частиц на поверхности.

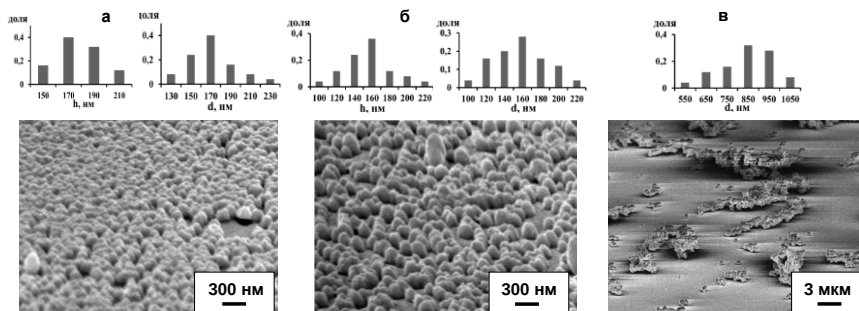


Рис. 6. СЭМ-изображения наночастиц CdS на полистирольных подложках: синтез без фильтрования (а), синтез при непрерывном фильтровании (б), седиментат, высаженный на горизонтальную подложку (h – высота, d – диаметр основания наночастицы) (в)

Смачиваемость полученных пленок

Водный тиомочвинный синтез в отсутствие стабилизаторов позволяет получать пленки CdS с однородной морфологией поверхности (рис. 6 а).

Характер морфологии рельефа пленки влияет на её поверхностные свойства, а также взаимодействия с различными растворителями. Смачиваемость поверхности является одним из определяющих факторов при оценке возможности использования пленочных материалов CdS: гидрофильные пленки CdS активно применяются в устройствах с жидкостным контактом (электродах и фотовольтаических ячейках), супергидрофобные системы CdS хорошо зарекомендовали себя в качестве фильтров по очистке воды от нефтяных загрязнений.

Для оценки возможности использования пленок CdS, полученных в результате водного тиомочевинного синтеза (в течение 3 часов при 323K без фильтрования), в указанных приложениях были проведены дополнительные исследования смачиваемости данных систем.

Определение шероховатости пленок. Основным параметром, отражающим характер морфологии поверхности пленки CdS, является её коэффициент шероховатости K_{CdS} . Оценка этого параметра проводилась двумя способами.

Первый (косвенный) способ заключался в оценке K_{CdS} с помощью уравнения Вентцеля:

$$\cos\theta_{\text{CdS}} = K_{\text{CdS}} \cos\theta_{\text{г.л., CdS}} \quad (5),$$

в котором θ_{CdS} – значение наблюдаемого краевого угла на шероховатой химически однородной поверхности CdS, $\theta_{\text{г.л., CdS}}$ – значение краевого угла смачивания на гладкой химически однородной поверхности CdS.

Поскольку на данный момент в литературе отсутствуют значения $\theta_{\text{г.л., CdS}}$, использовать уравнение (5) напрямую для оценки K_{CdS} не представляется возможным. Для корректной оценки искомого значения K_{CdS} поверхности чистого полистирола и пленки CdS были металлизированы тонкой Au-Pd пленкой (толщиной 3-5 нм) с помощью технологии магнетронного напыления и далее повторно исследованы методом определения краевых углов. Поскольку толщина пленки CdS в среднем составляла 180 нм, нанесение тонкой пленки Au-Pd на чистый полистирол и пленку CdS позволяет получать химически однородные металлизированные образцы с сохранением морфологии нижнего подслоя, вследствие чего справедливо следующее допущение: $K_{\text{Au-Pd}} \approx K_{\text{CdS}}$. В результате искомый коэффициент шероховатости может быть найден по уравнению Вентцеля для металлизированных поверхностей:

$$\cos\theta_{\text{Au-Pd}} \approx K_{\text{CdS}} \cos\theta_{\text{г.л., Au-Pd}} \quad (6).$$

Результаты расчетов представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Краевые углы воды, формамида и диэтиленгликоля на различных поверхностях (коэффициенты K рассчитаны по уравнению Вентцеля и данным СЭМ)

($T = 298\text{K}$, $p = 1 \text{ бар}$)

Система	$\theta, ^\circ$			K	
	Вода	Формамид	Диэтиленгликоль	Уравнение Вентцеля	Данные СЭМ
Полистирол	79.0 ± 0.4	59.2 ± 0.2	43.5 ± 0.2	1	1
CdS / полистирол	46.1 ± 0.3	25.6 ± 0.9	23.8 ± 0.1	2.77	2.49
Au-Pd / полистирол	73.7 ± 0.3	0	43 ± 2	1	1
Au-Pd / CdS / полистирол	39.8 ± 0.4	0	14.4 ± 0.3	2.77	2.49
CdS _{г.л.} (рассчитанные данные)	76 ± 2	70 ± 2	69 ± 1	1	1
ИТО-стекло	93 ± 1	60.8 ± 0.8	58.5 ± 0.2	1	1

В соответствии со *вторым способом* значение K_{CdS} оценивается из данных СЭМ:

$$K_{CdS} = S_{\text{факт}} / S_0 \quad (7),$$

где $S_{\text{факт}}$ – суммарная площадь поверхности наночастиц CdS (за исключением поверхности, контактирующей с подложкой), S_0 – площадь проекции этой поверхности на горизонтальную плоскость.

Поверхность пленки CdS состоит из поверхностей осажденных наночастиц CdS и свободных гладких участков подложки, не занятых частицами. Согласно данным СЭМ и ААС, осажденные наночастицы CdS имеют форму вытянутых полуэллипсоидов с площадью поверхности ($S_{1ч}^{\text{пов}}$) и площадью основания ($S_{1ч}^{\text{осн}}$). В итоге коэффициент шероховатости из данных сканирующей микроскопии рассчитывали следующим образом:

$$K_{CdS} = 1 + [N_{\text{ч}} \cdot (S_{1ч}^{\text{пов}} - S_{1ч}^{\text{осн}})] / S_0 \quad (8),$$

где $N_{\text{ч}}$ – число частиц на полистирольной подложке площадью S_0 . Расчеты $S_{1ч}^{\text{пов}}$ проводили по усредненным значениям радиуса основания ($r_{cp} = 85$ нм) и высоты ($h_{cp} = 178$ нм) частиц CdS. Результаты оценки K_{CdS} также представлены в табл. 2.

Разница между значениями K_{CdS} составила менее 10 % и обусловлена упрощенной процедурой расчета с применением усредненных значений: r_{cp} и h_{cp} .

Оценка параметров смачивания гладкой поверхности CdS. Полученные значения K_{CdS} позволяют рассчитать параметры $\theta_{\text{гл},CdS}$ для различных тестовых жидкостей, используя уравнение (5). Результаты оценки представлены в табл. 2. Для воды краевой угол составил 76 °. Таким образом, гладкая, химически однородная поверхность CdS является гидрофильной.

Найденные значения углов смачивания были использованы для оценки энергетических параметров гладкой поверхности CdS по моделям Оуэнса-Вендта и Ву. Результаты расчета удельной свободной поверхностной энергии твердой поверхности ($E_{\text{тв}}$) и её полярной ($E_{\text{тв}}^{\text{п}}$) и дисперсионной составляющих ($E_{\text{тв}}^{\text{д}}$) приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Удельные свободные поверхностные энергии твердых поверхностей
($T = 298\text{K}$, $p = 1 \text{ бар}$)

Система	Модель Оуэнса-Вендта			Модель Ву		
	$E_{\text{тв}}^{\text{д}}$, мДж/м ²	$E_{\text{тв}}^{\text{п}}$, мДж/м ²	$E_{\text{тв}}$, мДж/м ²	$E_{\text{тв}}^{\text{д}}$, мДж/м ²	$E_{\text{тв}}^{\text{п}}$, мДж/м ²	$E_{\text{тв}}$, мДж/м ²
Полистирол	25.5 ± 0.2	8.4 ± 0.1	33.9 ± 0.5	22.2 ± 0.2	14.4 ± 0.1	36.5 ± 0.4
ИТО-стекло	30.1 ± 0.4	2.0 ± 0.1	32 ± 2	21.6 ± 0.3	8.5 ± 0.1	30.1 ± 0.5
CdS _{гп}	9.4 ± 0.5	18.8 ± 0.9	28 ± 2	12.3 ± 0.6	21 ± 1	33 ± 2

Термодинамические параметры коррелируют друг с другом и в целом совпадают. Значение $E_{\text{тв}}$ поверхности составляет 28-33 мДж/м², следовательно, в соответствии с общепринятой классификацией гладкая поверх-

ность CdS является низкоэнергетической. При этом значения энергии близки к соответствующим параметрам ИТО-стекла и полистирола. Тем не менее, соотношения сил межфазного взаимодействия этих систем существенно отличаются. На это указывают разные соотношения дисперсионной и полярной составляющих. Для гладкого CdS $E_{\text{тв}}^{\text{п}} > E_{\text{тв}}^{\text{л}}$, следовательно, полярные взаимодействия преобладают над дисперсионными, тогда как, для ИТО-стекла и полистирола имеет место обратная ситуация.

Отметим, что значения $E_{\text{тв}}$ для гладких поверхностей ИТО-стекла и полистирола соответствуют литературным данным.

Рассчитанные значения углов смачивания $\theta_{\text{гл,CdS}}$ для различных тестовых жидкостей были использованы для оценки работы адгезии ($W_{\text{а}}$) и коэффициента растекания ($W_{\text{а}}-W_{\text{с}}$) тестовых жидкостей на гладкой поверхности CdS. Расчет работы адгезии производился по уравнению Дюпре-Юнга, для оценки коэффициентов растекания использовали табличные значения работы когезии воды, формамида и диэтиленгликоля: 145,6, 116,4 и 90,4 мДж/м², соответственно. Полученные значения для гладких поверхностей CdS, полистирола и ИТО-стекла представлены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4

Работы адгезии и коэффициенты растекания воды, формамида и диэтиленгликоля на гладких, химически однородных поверхностях
($T = 298\text{K}$, $p = 1 \text{ бар}$)

Подложка	Вода		Формамид		Диэтиленгликоль	
	$W_{\text{а}},$ мДж/м ²	$W_{\text{а}}-W_{\text{с}},$ мДж/м ²	$W_{\text{а}},$ мДж/м ²	$W_{\text{а}}-W_{\text{с}},$ мДж/м ²	$W_{\text{а}},$ мДж/м ²	$W_{\text{а}}-W_{\text{с}},$ мДж/м ²
Полистирол	86.7 ± 0.5	-58.9 ± 0.3	88.0 ± 0.3	-28.4 ± 0.1	78.0 ± 0.8	-12.4 ± 0.2
ИТО-стекло	69.0 ± 0.7	-76.6 ± 0.8	87 ± 1	-29.8 ± 0.3	68.8 ± 0.7	-21.6 ± 0.3
CdS _{гл}	90 ± 2	-55 ± 1	78 ± 2	-38 ± 1	61 ± 1	-29.0 ± 0.5

Значения $W_{\text{а}}$ на гладкой поверхности CdS и на полистирольной подложке снижаются с уменьшением полярности тестовой жидкости, тогда как $W_{\text{а}}-W_{\text{с}}$ – наоборот – увеличиваются. Таким образом, по адгезионным свойствам к вышеуказанным растворителям гладкая химически однородная поверхность CdS близка к гладким полистирольным подложкам.

Значения $E_{\text{тв}}$, рассчитанные по моделям Оуэнса-Вендта и Ву (табл. 3), позволяют оценить $W_{\text{а}}$ гладкой пленки CdS к различным твердым подложкам, а также $W_{\text{с}}$, используя уравнения (9) и (10):

$$W_{\text{а}} = E_{\text{CdS}} + E_{\text{подл}} - ((E_{\text{CdS}})^{1/2} - (E_{\text{подл}})^{1/2})^2 \quad (9);$$

$$W_{\text{с}} = 2 \cdot E_{\text{тв}} \quad (10),$$

где E_{CdS} и $E_{\text{подл}}$ – это удельные свободные поверхностные энергии гладких поверхностей CdS и твердой подложки, соответственно. При этом применялось следующее приближение: $E_{\text{CdS-подл}} \approx ((E_{\text{CdS}})^{1/2} - (E_{\text{подл}})^{1/2})^2$. Полученные значения представлены в табл. 5.

Значения работы адгезии гладкой пленки CdS к твердым подложкам варьируются от 60 до 69 мДж/м² в зависимости от материала подложки.

При этом работа когезии гладкой пленки CdS меньше соответствующих значений полистирола и составляет 56-66 мДж/м².

Т а б л и ц а 5

Работа адгезии гладкой пленки CdS к гладким подложкам
с разной когезией ($T = 298\text{K}$, $p = 1 \text{ бар}$)

Система	Модель Оуэнса-Вендта		Модель Ву	
	W_a мДж/м ²	W_c мДж/м ²	W_a мДж/м ²	W_c мДж/м ²
Полистирол	62 ± 6	68 ± 1	69 ± 6	73.0 ± 0.8
ITO-стекло	60 ± 8	64 ± 4	63 ± 6	60 ± 1
CdS _{глад}	—	56 ± 4	—	66 ± 4

Гомогенное смачивание поверхности. Информация о смачиваемости гладкой химически однородной поверхности CdS позволяет предсказать параметры смачивания любой шероховатой химически однородной поверхности CdS в условиях гомогенного смачивания.

Для подтверждения проведенных оценок нами были получены пленки CdS на предметном стекле с меньшей шероховатостью (рис. 7 а, $K_{CdS} = 1.68$ рассчитан по вышеописанным методикам). Экспериментально определенный краевой угол составил $65.2 \pm 0.4^\circ$, что очень близко к рассчитанному значению ($63 \pm 2^\circ$) (черная точка на рис. 7 б).

Поскольку гладкая, химически однородная поверхность является гидрофильной, дальнейшее повышение коэффициента шероховатости поверхности должно приводить к увеличению гидрофильных свойств (рис. 7 б). Таким образом, в условиях гомогенного смачивания невозможно получить гидрофобные и супергидрофобные образцы CdS.

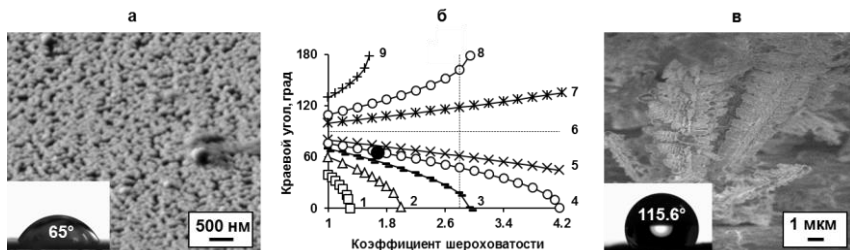


Рис. 7. Пленка CdS на предметном стекле (данные СЭМ и метода определения краевых углов) (а); рассчитанные в условиях гомогенного смачивания зависимости наблюдаемого краевого угла от коэффициента шероховатости при $\theta_{глад}$ 40 (1), 60 (2), 70 (3), 76 (4, черная точка соответствует пленке CdS на предметном стекле), 80 (5), 90 (6), 100 (7), 110 (8), 130° (9) (б); микрообъекты CdS на Al фольге (данные СЭМ и метода определения краевых углов) (в)

Гетерогенное смачивание поверхности. Поскольку гладкая поверхность CdS является гидрофильной, то, согласно теории [4], в условиях глобального максимума невозможно создать гидрофобные и супергидрофобные поверхности из этого материала. Тем не менее, для подобных

систем существует условие возникновения локального минимума свободной энергии Гиббса, при котором теоретически возможен переход от гомогенного к гетерогенному смачиванию, а также создание гидрофобных и супергидрофобных систем CdS. Для этого необходимо сконструировать нанотекстуру с воздушными карманами сложной «бутылочной формы». В рамках диссертационной работы теоретические выводы подкреплены экспериментальными результатами, а именно: удалось получить гидрофобные системы из гидрофильного CdS путем выращивания крупных дендритных структур на поверхности Al пищевой фольги (рис. 7 в).

Оценка возможности практического использования наноматериалов CdS

Применение CdS в фотовольтаике. В заключительной части этой главы рассмотрены возможности использования гидрофильных ($\theta \approx 55^\circ$, $K_{CdS} = 2.25$) систем CdS / Cd (рис. 8 а) в качестве фотоанодов в фотовольтаических преобразователях солнечной энергии. Проводящая подложка в виде металлического кадмия в сочетании с гидрофильным покрытием демонстрируют хороший фотовольтаический отклик в ячейке с полисульфидным электролитом (рис. 8 б). Эффект наблюдается при разных расстояниях от источника света и хорошо воспроизводится.

Аналогичные исследования фотовольтаических свойств органоzeольных наночастиц, полученных в результате мицеллярного синтеза, показали, что пленки на их основе также проявляют фотовольтаические свойства, однако, значение ЭДС было примерно на 30% ниже соответствующих значений водных систем CdS.

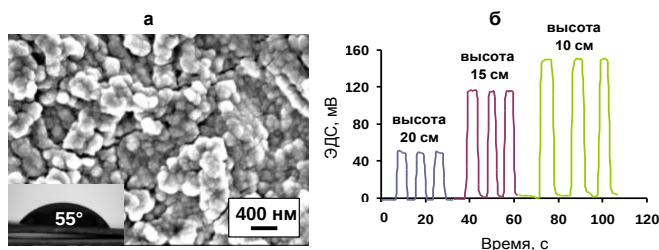


Рис. 8. Система CdS / Cd: данные СЭМ и метода определения краевых углов (а), значения ЭДС фототока в системе Cd/CdS/Na₂S₂/Pt (б)

Таким образом, гидрофильные шероховатые пленки CdS являются перспективными системами для фотовольтаических приложений.

Фотокаталитическая активность CdS. На рис. 9 а, б представлены эволюции спектров обратномиецеллярных растворов с красителем в результате облучения УФ-светом с добавлением и без наночастиц CdS. Для обеих систем на спектрах поглощения отчетливо видно, что красителю «малахитовый зеленый» соответствуют две полосы поглощения (424

и 636 нм). Уменьшение оптической плотности для обеих полос с увеличением времени облучения свидетельствует о деструкции красителя (рис. 9 а, б, в).

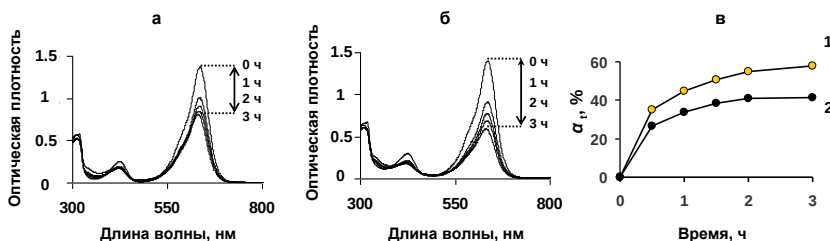


Рис. 9. Эксперименты по фотодеградации красителя «малахитовый зеленый» в обратных микроэмульсиях АОТ: эволюции спектров для систем без (а) и с добавлением частиц CdS (9 нм) (б); зависимости доли фотодеструкции красителя при добавлении (1) и при отсутствии частиц CdS (2) (в)

Для корректной оценки скорости деструкции красителя была рассчитана доля разложения красителя (α_t , %) с добавлением и без добавления наночастиц CdS (ориентируясь по полосе 636 нм). На третий час облучения УФ светом доля разложения красителя при наличии частиц CdS составила **58%**, а при их отсутствии – **41%**.

Аналогичные исследования пленок CdS, полученных в результате водного тиомочевинного синтеза, показали очень слабую фотокаталитическую активность соответствующих систем по сравнению с органозолями наночастиц: на 3-й час облучения степень разложения красителя в присутствии пленок CdS составила **34.4 %**, тогда как, в отсутствии пленок – **33.1 %**.

Таким образом, органозоли наночастиц CdS обладают наилучшей фотокаталитической активностью и могут быть использованы при фотодеструкции красителей.

Закключение

Полученные результаты позволяют проследить некоторые общие закономерности формирования наночастиц CdS в изученных системах. В мицеллярных нанореакторах и на поверхности полистирольных подложек рост наночастиц происходит за счет протекания поверхностных реакций при неизменной численной концентрации наночастиц. При этом скорости прироста каждой частицы на подложке значительно выше, чем в мицеллах ПАВ. В отсутствии пространственных ограничений нуклеация частиц в объеме водных растворов протекает неконтролируемо и сопровождается коагуляционными и седиментационными процессами.

Основные результаты и выводы

1. Установлены основные закономерности образования и роста наночастиц CdS в обратномиицеллярных растворах Tergitol NP-4 в *n*-декане:
 - на первой стадии происходит образование зародышей по реакции псевдопервого порядка ($k_1^* = 3 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $E_{a1} = 156 \text{ кДж/моль}$);
 - на второй стадии происходит автокаталитический рост наночастиц CdS по реакции второго порядка ($k_2^* = 4 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-2} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $E_{a2} = 149 \text{ кДж/моль}$); при этом зависимость объема наночастицы от времени близка к прямолинейной;
 - на основе установленных закономерностей предложена методика получения стабильных органоэполей наночастиц CdS с кинетически контролируемым размером (9-18 нм).
2. Показано, что в отсутствие мицеллярных нанореакторов процессы образования наночастиц CdS в объеме водной фазы и на поверхности полистирольных подложек в избытке реагентов протекают независимо друг от друга.
3. Методом краевых углов исследована смачиваемость полученных пленок:
 - предложен оригинальный подход использования уравнения Вентцеля для определения шероховатости пленок с наночастицами;
 - рассчитаны краевые углы (76 ± 2 , 70 ± 2 и $69 \pm 2^\circ$ для воды, формамида и диэтиленгликоля, соответственно) и удельные свободные поверхностные энергии (28 ± 2 и $33 \pm 2 \text{ мДж/м}^2$ по моделям Оуэнса-Вендта и Ву, соответственно) для идеально гладкой, химически однородной поверхности CdS.
4. Продемонстрирована возможность применения гидрофильных пленок CdS в качестве фотоанодов в фотовольтаических преобразователях солнечной энергии, а мицеллярных органоэполей с 9 нм наночастицами – для фотодеструкции красителей.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Булавченко А.И., Колодин А.Н., Демидова М.Г., Подлипская Т.Ю., Максимовский Е.А., Гевко П.Н., Корольков И.В., Рахманова М.И., Ларионов С.В., Окотруб А.В. Механизм формирования наночастиц сульфида кадмия на полистирольных подложках из аммиачно-тиомочевинных растворов // Журн. физ. химии. – 2016. – Т. 90, № 4. – С. 592-597.
2. Булавченко А.И., Колодин А.Н., Подлипская Т.Ю., Демидова М.Г., Максимовский Е.А., Бейзель Н.Ф., Ларионов С.В., Окотруб А.В. Исследование образования наночастиц сульфида кадмия в аммиачно-тиомочевинных растворах методами фотон-корреляционной спектроскопии и спектрофотометрии // Журн. физ. химии. – 2016. – Т. 90, № 5. – С. 768-772.

3. *Kolodin A.N., Tatarchuk V.V., Bulavchenko A.I., Poleeva E.V. Synthesis and Electrophoretic Concentration of Cadmium Sulfide Nanoparticles in Reverse Microemulsions of Tergitol NP-4 in n-Decane // Langmuir. – 2017. – V. 33, N. 33. – P. 8147-8156.*
4. Окотруб А.В., Булушева Л.Г., Ларионов С.В., Булавченко А.И., Асанов И.П., Каныгин М.А., Гевко П.Н., Федосеева Ю.В., Гусельников А.В., Куреня А.Г., *Колодин А.Н.*, Демидова М.Г., Подлипская Т.Ю. Синтез и свойства гибридных наноструктур CdS-УНТ // XVIII конкурс-конференция научных работ имени академика А.В. Николаева: тез. докл. – Новосибирск, 2014. – С. 24.
5. *Колодин А.Н.*, Булавченко А.И., Демидова М.Г., Максимовский Е.А., Подлипская Т.Ю. Закономерности формирования наночастиц сульфида кадмия и пленок на их основе в водных тиомочевинных системах // IV Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела»: тез. докл. – Туапсе, 2015. – С. 45.
6. *Колодин А.Н.*, Булавченко А.И., Татарчук В.В., Полеева Е.В. Синтез и рост нанокристаллов CdS в супрамолекулярных мицеллярных системах Tergitol Np-4/ n-декан и перспективы их применения в качестве фотостабилизаторов // VI Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов: тез. докл. – Туапсе, 2016. – С. 34.
7. *Колодин А.Н.* Изучение смачиваемости на гладкой химически однородной поверхности CdS // Конкурс-конференция молодых учёных, посвященная 60-летию ИХХ СО РАН: тез. докл. – Новосибирск, 2017. – С. 12.

Список цитируемой литературы:

- [1] Kozhevnikova N.S., Rempel A.A., Hergert F., Magerl A. Structural study of the initial growth of nanocrystalline CdS thin films in a chemical bath // *Thin Solid Films.* – 2009. – V. 517, N. 8. – P. 2586-2589.
- [2] Okotrub A.V., Asanov I.P., Larionov S.V., Kudashov A.G., Leonova T.G., Bulusheva L.G. Growth of CdS nanoparticles on the aligned carbon nanotubes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 36, N. 12. – P. 10871-10875.
- [3] Kuo S., Osterle F. High Field Electrophoresis in Low Conductivity Liquids // *J. Colloid Interface Sci.* – 1967. – V. 25. – P. 421-426.
- [4] Marmur A. From Hygrophilic to Superhygrophobic: Theoretical Conditions for Making High-Contact-Angle Surfaces from Low-Contact-Angle Materials // *Langmuir.* – 2008. – V. 24, N. 14. – P. 7573-7579.

КОЛОДИН Алексей Никитич

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ
СУЛЬФИДА КАДМИЯ И ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ В ВОДНЫХ
И ОБРАТНОМИЦЕЛЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ**

Изд. лиц. ИД № ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 14.03.2018г.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать офсетная. Печ. л. 1,2. Уч.-изд. л. 1,1. Тираж 120. Заказ № 48

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева

Сибирского отделения Российской академии наук

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090