

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
ФГБНУ "Федеральный исследовательский центр
"Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук"
Институт химии и химической технологии СО РАН - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ 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 обратномиецеллярных 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 в 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: органонозелей 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 органонозелей 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 органозолей 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 зольных наночастиц и пленок, описаны основные подходы к описанию смачиваемости твердых поверхностей различной морфологии и химического состава, описана возможность применения зольных 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 органоколлоидных 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 органоколлоиды 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 CdCl₂. Мицеллярные растворы реагентов готовили путем инъекционной солюбилизации 2 об % водно-аммиачных растворов тиомочевины и CdCl₂ в раствор Tergitol NP-4 в *n*-декане. Концентрация аммиака составляла 4 М, концентрации CdCl₂ 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 CdCl₂. Концентрации CdCl₂ 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 см^2 ; 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 Cd^{2+} (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 $298 \pm 1 \text{ К}$. 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.

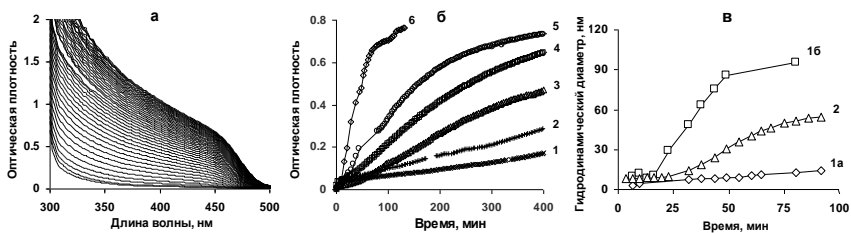
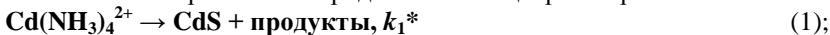


Рис. 1. Кинетические исследования: эволюция спектра поглощения реакционной смеси в процессе синтеза наночастиц CdS (сканирование спектра во времени от 4.5 до 553.5 мин с шагом 3 мин, $T = 323\text{K}$) (а); кинетические кривые при $\lambda = 450$ нм и разных температурах (б): 313 (1), 318 (2), 321 (3), 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	$k_1^* \cdot 10^3, \text{ мин}^{-1}$	$k_2^*, M^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$
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 323К, 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).

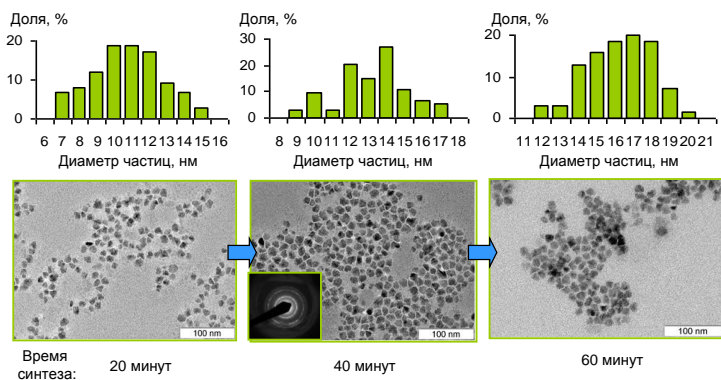


Рис. 2. Динамика роста частиц CdS в органозолях (во вставке приведена дифрактограмма наночастиц CdS, полученных в результате синтеза при 323K в течение 40 минут)

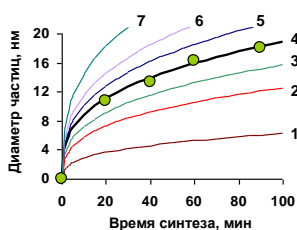


Рис. 3. Рассчитанные зависимости диаметра частиц CdS в органозолях при d_{\max} 10 (1), 20 (2), 25 (3), 30 (4 – соответствует данным ПЭМ), 35 (5), 50 нм (6)

($dV_{1ч}/dt$, $(6 \pm 1) \cdot 10^{-1}$ 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 отсутствие 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.

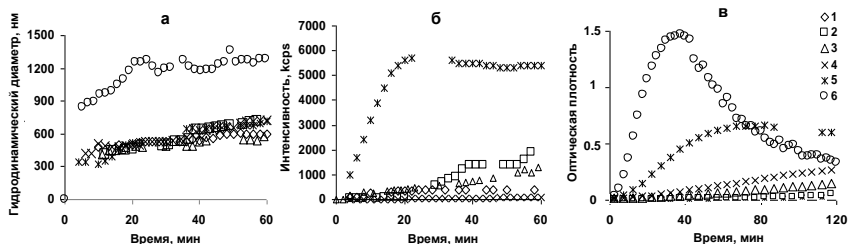


Рис. 4. Зависимости эффективного гидродинамического диаметра (а), интенсивности светорассеяния (б) и оптической плотности на длине волны 400 нм (в) золей CdS от времени синтеза при 293 (1), 298 (2), 303 (3), 308 (4), 313 (5), 323К (6)

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.

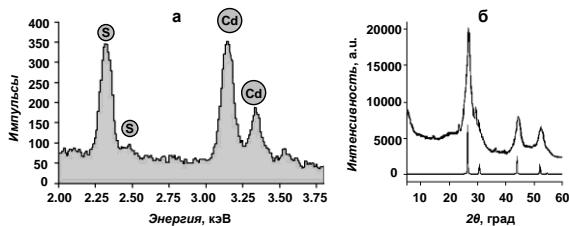


Рис. 5. EDX-спектры (а) и дифрактограммы (б – экспериментальная сверху и теоретическая снизу) наночастиц CdS

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 – агрегатов частиц неправильной формы (рис. 6 в) – на исследуемых образцах не обнаружено, следовательно, процессы объемной нуклеации не влияют на динамику роста частиц на поверхности.

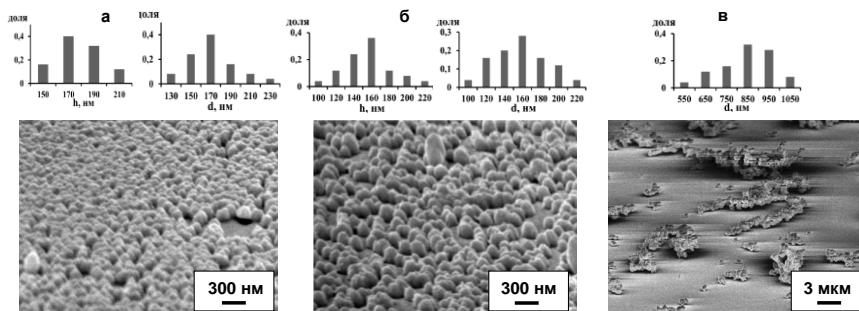


Рис. 6. СЭМ-изображения наночастиц CdS на полистирольных подложках: синтез без фильтрования (а), синтез при непрерывном фильтровании (б), седиментат, высаженный на горизонтальную подложку (*h* – высота, *d* – диаметр основания наночастицы) (в)

Смачиваемость полученных пленок

Водный тиомочевинный 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 323К 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:

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

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

Поскольку на данный момент в литературе отсутствуют значения $\theta_{г.л., CdS}$, 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: $K_{Au-Pd} \approx K_{CdS}$. В результате искомым коэффициент шероховатости может быть найден по уравнению Вентцеля для металлизированных поверхностей:

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

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)

($T = 298K, p = 1 \text{ бар}$)

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:

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

где $N_{ч}$ – 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 $\theta_{г.л.,CdS}$ 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 ($E_{ТВ}$) и её полярной ($E_{ТВ}^{\text{п}}$) и дисперсионной составляющих ($E_{ТВ}^{\text{д}}$) приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

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

Система	Модель Оуэнса-Вендта			Модель Ву		
	$E_{ТВ}^{\text{д}}$, мДж/м ²	$E_{ТВ}^{\text{п}}$, мДж/м ²	$E_{ТВ}$, мДж/м ²	$E_{ТВ}^{\text{д}}$, мДж/м ²	$E_{ТВ}^{\text{п}}$, мДж/м ²	$E_{ТВ}$, 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
ITO-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 $E_{ТВ}$ 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 $E_{ТВ}^n > E_{ТВ}^A$, следовательно, полярные взаимодействия преобладают над дисперсионными, тогда как, для ИТО-стекла и полистирола имеет место обратная ситуация.

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

Рассчитанные значения углов смачивания $\theta_{гл,CdS}$ для различных тестовых жидкостей были использованы для оценки работы адгезии (W_a) и коэффициента растекания (W_a-W_c) 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 ($T = 298K, p = 1 \text{ бар}$)

Подложка	Вода		Формамид		Диэтиленгликоль	
	W_a , мДж/м ²	W_a-W_c , мДж/м ²	W_a , мДж/м ²	W_a-W_c , мДж/м ²	W_a , мДж/м ²	W_a-W_c , 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_a на гладкой поверхности CdS и на полистирольной подложке снижаются с уменьшением полярности тестовой жидкости, тогда как W_a-W_c – наоборот – увеличиваются. Таким образом, по адгезионным свойствам к вышеуказанным растворителям гладкая химически однородная поверхность CdS близка к гладким полистирольным подложкам.

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

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

$$W_c = 2 \cdot E_{ТВ} \quad (10),$$

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

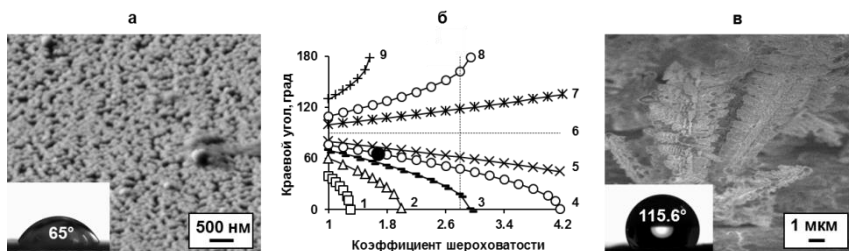


Рис. 7. Пленка CdS на предметном стекле (данные СЭМ и метода определения краевых углов) (а); рассчитанные в условиях гомогенного смачивания зависимости наблюдаемого краевого угла от коэффициента шероховатости при $\theta_{глад}$ 40 (1), 60 (2), 70 (3), 76 (4, черная точка соответствует пленке CdS на 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 органоzeлей 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.

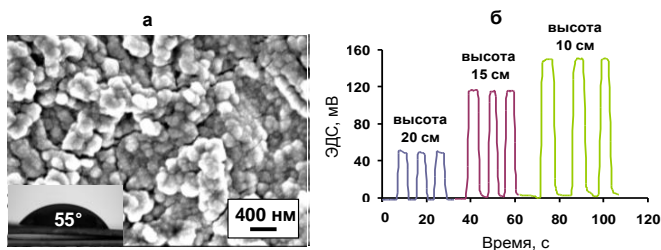


Рис. 8. Система CdS / Cd: данные СЭМ и метода определения краевых углов (а), значения ЭДС фототока в системе Cd/CdS/Na₂S₂/Pt (б)

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

Фотокаталитическая активность CdS. На рис. 9 а, б представлены эволюции спектров обратномицеллярных 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).

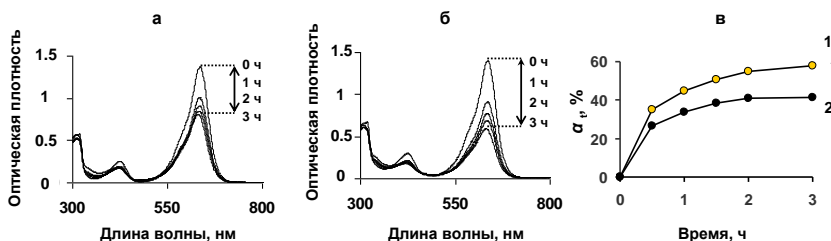


Рис. 9. Эксперименты по фотодеградации красителя «малахитовый зеленый» в обратных микроэмульсиях АОТ: эволюции спектров для систем без (а) и с добавлением частиц CdS (9 нм) (б); зависимости доли фотодеструкции красителя при добавлении (1) и при отсутствии частиц CdS (2) (в)

Для корректной оценки скорости деструкции красителя была рассчитана доля разложения красителя ($\alpha_t, \%$) 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 отсутствие пленок – **33.1 %**.

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

Заключение

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 отсутствие 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 обратномицеллярных 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 органозолей 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 ± 2 ° 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 органозолей 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. Око́труб А.В., Булу́шева Л.Г., Ларио́нов С.В., Була́вченко А.И., Асанов И.П., Каны́гин 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.*, Була́вченко 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.*, Була́вченко А.И., Тата́рчук В.В., Поле́ева 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 Superhydrophobic: 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