

И.о. д.и.

Утверждаю
ударственного
го учреждения
ельский центр
"Красноярский научный центр Сибирского
Отделения Российской академии наук"
С.-Х.Н. А.А. Шпедт

Красноярский научный центр Сибирского
Отделения Российской академии наук

С.-Х.Н.

А.А. Шпедт

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Шапаренко Никиты Олеговича

«Синтез, электрофоретическая подвижность и электрокинетический потенциал наночастиц Ag, Au, SiO₂ и TiO₂ в растворах бис-(2-этилгексил)сульфосукцината натрия (АОТ)»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Диссертационная работа Шапаренко Н.О. посвящена синтезу и исследованию электрокинетических свойств золь наночастиц Ag, Au, диоксидов кремния и титана в растворах бис-(2-этилгексил)сульфосукцината натрия (АОТ). Получение наночастиц и исследования их поверхностных и электрокинетических свойств является важным направлением современной физической химии и нанотехнологии, представляющим интерес для понимания механизма устойчивости неводных коллоидных растворов и перспектив практического использования наночастиц в различных материалах и устройствах. В частности, высокая электрофоретическая подвижность наночастиц в составе сольвентных чернил (инков) требуется в электрофоретических дисплеях и принтерах для 2D и 3D печати, для формирования антикоррозионных и антифрикционных покрытий, снижения проточной электризации трубопроводов при транспортировке нефти и т.д. В связи с этим рецензируемое диссертационное исследование, целью которого было получение и анализ электроповерхностных свойств и стабильности органозолой вышеуказанных наночастиц в растворах АОТ в предельных углеводородах и в их смесях с хлороформом, является актуальной фундаментальной научной и практической задачей.

Диссертация Шапаренко Н.О. изложена на 177 страницах, включая 93 рисунка и 27 таблиц. Работа состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), результатов и их обсуждения (глава 3), заключения, выводов, списка цитируемой литературы (249 источников) и приложения (1 рисунок и 4 таблицы).

Во введении автором обоснована актуальность и общее состояние исследований по выбранной теме, сформулированы цель, конкретные задачи, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы, положения, выносимые на защиту, кратко описаны методология исследования, личный вклад автора, апробация работы.

В первой главе (литературный обзор) дан обзор публикаций, посвященных мицеллообразованию в растворах ПАВ, методам синтеза наночастиц Ag, Au, SiO₂, TiO₂ и поверхностным свойствам коллоидных наночастиц. Наиболее подробно рассмотрены процессы возникновения (диссоциация, диспропорционирование, образование ионных пар) и стабилизации зарядов в растворах ПАВ, в том числе мицеллярных, и золях наночастиц. В заключительном разделе главы 1 обсуждены примеры практического использования наночастиц и сделаны выводы по обзору литературы. На основе анализа литературных данных определен ряд нерешенных вопросов, связанных с механизмами возникновения зарядов в растворах ПАВ.

Во второй главе (экспериментальная часть) описаны используемые реактивы, способы очистки и характеристики растворителей, методы синтеза (микроэмульсионный, эмульсионный, диспергационный) и характеристики наночастиц (ФКС, ЯМР, PALS, спектрофотометрия, кондуктометрия). Подробно рассмотрены методики электрофоретического концентрирования и получения пленок на основе концентратов наночастиц и их исследования, включая измерения шероховатости, смачиваемости, проводимости. Описана методика анализа устойчивости коллоидных систем в рамках теории ДЛФО. Детальное изложение экспериментальных и расчетных методик (в разделе почти 40 стр., 26 рисунков и 6 таблиц) позволяет высоко оценить надежность и достоверность исследований, выполненных с их использованием.

Глава 3 представляет основные результаты и их обсуждение. Глава содержит характеристики органозолой, которые автор называет «исходными», полученных микроэмульсионным и эмульсионными методами синтеза, и исследованных комплексом физических и химических методов (ЯМР, ФКС, кондуктометрия, PALS, спектрофотометрия и др.). Изучено влияние состава микроэмульсий и температуры на гидродинамический диаметр и электрофоретическую подвижность частиц; показано, что добавление хлороформа значительно увеличивает подвижность. Подробно исследована структура растворов АОТ в смесях предельный углеводород - хлороформ, установлены носители свободных зарядов, их концентрация и механизм ионизации. Для сравнения исследованы водные растворы АОТ. По полученным экспериментальным данным определены диффузные толщины ДЭС и рассчитаны электрокинетические потенциалы

частиц, оценена стабильность дисперсий в рамках теории ДЛФО, исследована стабильность гидро- и органонолей наночастиц диоксида кремния и рассчитаны энергии парного взаимодействия частиц. В заключительном разделе главы 3 экспериментально изучен ряд вопросов, связанных с перспективами практического применения синтезированных частиц: сорбция (гетерокоагуляция) частиц серебра/золота на диоксиде кремния (получение структур ядро/оболочка); получение тонких проводящих пленок; формирование композитных материалов полистирол/наночастица; исследование фотокаталитических свойства наночастиц диоксида титана.

В конце диссертационной работы есть краткий раздел «Заключение» и сформулированы «Основные результаты и выводы» из 5 пунктов.

Наиболее интересными с точки зрения научной новизны представляются следующие результаты. Синтезированы и исследованы характеристики органонолей наночастиц металлических золота и серебра, диоксидов титана и кремния в растворах АОТ, так и растворы АОТ без нолей. Определена структура растворов АОТ в органических (смесь *n*-гексадекан – хлороформ) и в водных растворах. Установлена природа носителей свободных зарядов (ионизированные молекулы и мицеллы АОТ), предложены формулы для расчетов удельной электропроводности в этих системах и определены вклады каждой из составляющих. Экспериментальные результаты позволили рассчитать значения дебаевской толщины ДЭС и электрокинетические потенциалы наночастиц. Расчетами по теории ДЛФО определена роль электростатического фактора стабилизации в водных и неводных дисперсиях АОТ. Показано, что исследования толщины ДЭС позволяют выбирать корректные приближения для расчета электрокинетического потенциала и оценки устойчивости дисперсий. Практическое значение имеют выводы, что частичная или полная замена в золях предельных углеводородов на хлороформ приводит к необычно высокой для малополярных сред электрофоретической подвижности наночастиц (до $4 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$), что важно, например, для применения в электрофоретических дисплеях. Электрофорезом нолей выделены жидкофазные концентраты наночастиц, перспективные для формирования плазмонных, проводящих и иных покрытий и композитов.

Диссертационная работа, как и само исследование, хорошо организована, написана и иллюстрирована, количество опечаток и других недочетов в тексте диссертации и автореферата сравнительно невелико. Тем не менее, при чтении диссертации возникает ряд замечаний и вопросов.

1. В диссертации встречаются утверждения, что «микроэмульсионный (мицеллярный) способ синтеза наночастиц является наиболее удобным» (стр. 21), «наиболее универсальным и перспективным» (стр. 44). Понятно, что это литературное и полемическое преувеличение, но все-таки следует быть аккуратнее с такими высказываниями. Метод имеет не только безусловные достоинства, но и ограничения, в частности, достаточно сложен, что видно и из данного исследования.

2. При описании энергий взаимодействия частиц в тексте на стр. 76 при обсуждении рисунка 28 говорится о случае разноименных зарядов, а в подписи к рисунку - «одноименно заряженных частиц».

3. На рисунке 36 с данными ФКС графики распределения по интенсивности и числу частиц а) и б) полностью совпадают. Видимо, это ошибка?

4. В ряде случаев ссылки на данные таблиц и рисунков даны без указания их номера, а из текста не всегда понятно, о каких именно идет речь (стр. 90, 105, 107, 114).

5. Не вполне ясно, почему адсорбцию катионов натрия и анионов АОТ на оксиде кремния автор объясняет гидрофильными и гидрофобными свойствами поверхности, соответственно (стр. 98), если речь идет, судя по всему, о неспецифической электростатической адсорбции.

6. На стр. 99 дважды ошибочно упоминается «диоксид титана» вместо «диоксид кремния».

7. Встречаются проблемы с единицами измерений. Так, электрофоретическая подвижность приводится с размерностями и $\text{м}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, например, рис. 43 (стр. 95), и $(\text{мкм}/\text{с})/(\text{В}/\text{см})$ (рис. 47, стр. 98). В выводе 5 (стр. 153 диссертации и в автореферате) написано: «... тонкие проводящие ($R = 0.41$ Ом на квадрат) пленки...». Что такое «Ом на квадрат»?

8. Стр. 136: «Электропроводящие пленки получали ... методом “Doctor Blade”». Очевидно, следовало объяснить сущность метода или/и дать ссылку.

9. Состав твердого композита Au-АОТ на стр. 138 описан как «Содержание в нем АОТ составило 17.8%, гидразина – 1.4% и, соответственно, золота – 80.8%». Нетрудно догадаться, что проценты массовые. Но почему автор считает, что азот находится в виде гидразина?

10. В разделе 3.8.4 приводятся характеристики смешанных пленок $\text{Ag}@\text{SiO}_2$ и $\text{Ag}@\text{TiO}_2$, которые «получали путем смешивания электрофоретических концентратов и

нанесения на стеклянную подложку» (стр. 145). Морфология пленок будет зависеть от соотношения компонентов, порядка их смешения и нанесения, и других условий. То же относится к пленкам наночастиц в полистироле (раздел 3.8.5). К сожалению, эта информация недостаточна или отсутствует, в том числе в разделе 2.7 при описании методик.

Данные замечания относятся, фактически, к оформлению диссертации и не снижают значимости и высокой положительной оценки работы в целом. Полученные Н.О. Шапаренко результаты и сделанные выводы представляются надежными и достоверными, о чем можно судить по грамотному применению современных методов исследования и анализа (фотон-корреляционная спектроскопия, фазовый анализ рассеянного света, ^1H -ЯМР спектроскопия, кондуктометрия, ИК-спектроскопия, спектрофотометрия, элементный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия, термогравиметрический анализ и рентгенофазовый анализ), детальному описанию методик и результатов и тщательной обработке результатов. Практическая значимость работы состоит в экспериментальных результатах и методиках определения электрокинетических параметров, которые могут найти применение в исследованиях в области коллоидной химии и физической химии поверхности, в том числе в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Институте общей и неорганической химии РАН, Институте химии и химической технологии СО РАН. Найденные закономерности и способы повышения подвижности коллоидных частиц представляют интерес для ряда областей нанотехнологии и производства электронных устройств.

Диссертационная работы оформлена с требованиями ВАК РФ, ее структура и диссертации соответствуют требованиям, предъявляемым к квалификационным работам. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Полученные результаты достаточно полно представлены в 9 статьях в журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ для публикации основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, включая три статьи в высокорейтинговых международных журналах, и прошли апробацию на российских и международных конференциях.

Диссертационная работа Н.О. Шапаренко представляет собой законченное научно-квалификационное исследование, которое по актуальности, объему экспериментального материала, новизне, практической значимости и достоверности результатов соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук согласно пунктам 9 – 14 «Положения о присуждении ученых

степеней» (утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 в действующей редакции) и паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 4. «Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия»; 5. «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений», а её автор – Шапаренко Никита Олегович – несомненно, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании химико-металлургического семинара ИХХТ СО РАН 01 сентября 2021 года.

Отзыв подготовил:

Главный научный сотрудник

ИХХТ СО РАН – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН,

д.х.н., проф.

/Ю.Л. Михлин

660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, строение 24, ИХХТ СО РАН

E-mail: yumikh@icct.ru, тел.: +7 391 205-19-28

02 сентября 2021 г.

Подпись Ю.Л. Михлина удостоверяю

Ученый секретарь ИХХТ СО РАН

К.Х.Н.



Ю.Н. Зайцева