

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию 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

Актуальность темы. Наночастицы металлов (Ag, Au) и оксидов (SiO₂, TiO₂) представляют значительный интерес в связи с их перспективностью применения в электрофоретических дисплеях (e-books), принтерах для 2 и 3D печати в качестве металлов содержащих сольвентных чернил, а также в микроэлектронике, оптоэлектронике и биосенсорике. Стабильные золи с высокой электрофоретической подвижностью могут существенно уменьшить время отклика электрофоретических дисплеев, а также увеличить скорость формирования различных покрытий и композитных материалов путем метода электрофоретического осаждения (EPD). Для практического использования золь требуются стабильные частицы с высокой электрофоретической подвижностью и незначительной полидисперсностью. Стабильность и электроповерхностные свойства частиц зависят от таких факторов, как поверхностный потенциал (заряд) и размер частиц; толщина диффузной части ДЭС; состав и концентрация «фонового» электролита; структура поверхностного слоя наночастиц; наличие и концентрация заряжающих агентов и свойства растворителя (диэлектрическая проницаемость, вязкость и сольватирующая способность). В качестве заряжающих агентов чаще всего используют поверхностно-активные вещества (ПАВ). Это связано с тем, что ПАВ в золях выполняют несколько функций: формируют на наночастицах фиксированный поверхностный заряд; стабилизируют частицы по отношению к коагуляции, а также являются источником и стабилизатором свободных зарядов в объеме раствора, без которых не формируется диффузная часть ДЭС. Однако большинство исследований проводится в предельных углеводородах при высоких содержаниях ПАВ-стабилизатора, при этом создаются довольно не высокие (по сравнению с гидрозольями) значения электрофоретической подвижности. Поэтому получение частиц с высокой электрофоретической подвижностью и изучение механизмов ионизации ПАВ в растворах с золями является весьма актуальной и важной научной задачей.

Цель работы заключалась в получении и анализе электроповерхностных свойств и стабильности органозоль наночастиц Ag, Au, SiO₂ и TiO₂ в растворах АОТ в предельных углеводородах и в их смесях с хлороформом в широком диапазоне концентраций. В задачи работы входило: микроэмульсионный и эмульсионный синтез и характеристика наночастиц Ag, Au, SiO₂ и TiO₂; изучение влияния состава и температуры на электрофоретическую подвижность полученных наночастиц; исследование структуры электропроводности растворов АОТ в смеси n-гексадекан-хлороформ и в воде; расчет параметров, необходимых для анализа стабильности наночастиц в дисперсиях в рамках теории ДЛФО, электрокинетического потенциала и заряда наночастиц. Таким образом, как объекты, так и задачи исследования свидетельствуют о важности и актуальности данной работы для физической химии и технологии наночастиц металлов и оксидов. Работа выполнена в соответствии с Программой

фундаментальных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», проект 0300-2019-0001 «Структурные трансформации обратномиецеллярных и каликс[*n*]ареновых супрамолекулярных систем в процессах экстракционного концентрирования благородных металлов, синтеза наночастиц и создания новых материалов», при поддержке грантов РФФИ (15-13-00080) и РФФИ (19-33-90022 и 20-03-00017), что является дополнительным свидетельством ее актуальности.

Научная новизна и достоверность полученных результатов и выводов.

Автором детально проведен критический анализ научной литературы по теме исследований. В первой части литературного обзора рассматриваются мицеллярные растворы ПАВ как нанореакторы и стабилизаторы для синтеза наночастиц, приводятся обоснования выбора конкретного ПАВ: бис-(2-этилгексил)сульфосукцината натрия (АОТ). Большая часть обзора литературы посвящена электроповерхностным свойствам наночастиц, а именно электрофоретической подвижности и электрокинетическому потенциалу. Описаны перспективы практического использования наночастиц.

В результате проведенных исследований автором получены и охарактеризованы органозоли наночастиц Ag и Au с гидродинамическим диаметром 7–50 нм и электрофоретической подвижностью $0.9 \cdot 10^{-10} - 5.2 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$; SiO₂ и TiO₂ с размерами 10–225 нм и подвижностью $-0.9 \cdot 10^{-10} - 2.6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$. Исследовано влияние температуры и состава микроэмульсии (добавление хлороформа, воды и неионных ПАВ) на значения диаметра и подвижности исходных наночастиц. Установлено, что электрофоретическая подвижность значительно возрастает при добавлении хлороформа (практически в 3 раза). Для обоснования полученных данных диссертант исследовал структуру растворов АОТ в смеси *n*-гексадекан-хлороформ с помощью методов ФКС, ЯМР и кондуктометрии. Показано, что в области низких концентраций в растворе находятся ионизированные молекулы АОТ, в области высоких - ионизированные мицеллы, а в смешанной области сосуществуют как молекулы, так и мицеллы АОТ. Для сравнения автор работы также исследовал водные растворы АОТ. Проведено измерение удельной электропроводности, расчет ионной силы и толщины ДЭС. Установлено, что в отличие от органических растворителей ионизация в водных растворах протекает по механизму диссоциации. Заряд прямых мицелл в 20 раз превышает заряд обратных. Ионная сила водных растворов на 2-4 порядка выше, по сравнению с растворами АОТ в хлороформе. Толщина ДЭС примерно на порядок выше, чем в воде.

Подробно исследована стабильность полученных дисперсий в рамках теории ДЛФО, которая учитывает вклады электростатического отталкивания и ван-дер-ваальсовского притяжения. Расчеты показали, что величина энергетического барьера в случае низких концентраций АОТ составляет порядка 10 кТ, что говорит об устойчивости полученных золей. В случае же высоких концентраций величина барьера не превышала энергию теплового движения ($3/2 \text{ кТ}$), что свидетельствует о неустойчивости полученных дисперсий и склонности к коагуляции. Полученные данные были подтверждены методом ФКС. Аналогичные исследования и расчеты были сделаны и для гидрозолей SiO₂. Установлено, что величина

энергетического барьера в 5-7 раз выше по сравнению с органозолями, что говорит об устойчивости гидрозолей к коагуляции во всем диапазоне концентраций АОТ.

Достоверность представленных результатов обоснована использованием современных физико-химических методов, тщательным анализом полученных результатов и согласованностью с полученными закономерностями других исследований, описанных в литературе, а также апробацией работы на международных и российских конференциях (9 тезисов докладов) и публикацией исследований в международных высокорейтинговых журналах (9 публикаций). Выводы автора базируются на большом массиве экспериментальных данных. Они содержательны, отражают основные результаты работы, и правильность сделанных пяти основных выводов (стр. 153) не вызывает возражений.

Практическая значимость работы. Автор диссертации показал перспективы практического использования исследованных систем. Получены тонкие проводящие пленки наночастиц серебра и золота с пористой структурой, толщина которых составила 0.5 – 4 мкм. Показано, что пленки можно переносить на гибкие полимерные подложки и создавать различные композитные материалы. Сформированы композитные пленки наночастиц, диспергированных в матрице полистирола. Установлено, что наночастицы металлов при этом сохраняют свои свойства плазмоники. Исследована также возможность формирования электростатически связанных агрегатов типа Ag@SiO_2 и Au@SiO_2 путем сорбции наночастиц на ультрадисперсном порошке SiO_2 . Исследованы также фотокаталитические свойства полученных органозелей наночастиц диоксида титана, путем изучения фотодegradации красителя (малахитового зеленого) в присутствии наночастиц.

Научные и прикладные результаты диссертации могут быть использованы в организациях, занимающихся синтезом и разработкой физико-химических процессов получения наночастиц металлов и оксидов, а также материалов на их основе, в том числе в: Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (Москва), Институте геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (Москва), Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (Москва), Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Новосибирск), Институте химии твёрдого тела СО РАН (Новосибирск), Институте химии и химической технологии СО РАН (Красноярск), Институте химии ДВО РАН (Владивосток), Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева (Москва), Сибирском федеральном университете (Красноярск), Техническом Университете (С.-Петербург), Ведущем научно-исследовательском институте химической технологии (Москва).

Отдельные замечания.

1. В названии диссертации «синтез» находится на первой позиции. В методической части сообщается, что наночастицы серебра и золота получали двумя способами: микроэмульсионным и эмульсионным. Далее анализа и сопоставления этих методов в работе не приводится. В связи с чем непонятно, что нового автор привнес в эту область химии наночастиц?

2. В первой части много внимания уделялось синтезу и характеристике органозолой наночастиц SiO_2 и TiO_2 . Однако последующие исследования выполнены только на ультрадисперсном порошке, предоставленном проф. Бардахановым С.П. Почему аналогичная работа не была проведена и на образцах SiO_2 и TiO_2 , синтезированных диссертантом?
3. Неясно, зачем в исходный раствор золотохлористоводородной кислоты для синтеза вводилось большое количество сульфата натрия (3.55 М), что могло привести к существенному росту содержания примесей в конечных золях.
4. Автор заявляет, что одним из продуктов ионизации АОТ в органических средах является ион Na_2AOT^+ . Неясно, на чем основано данное утверждение.
5. Спектры плазмонного поверхностного резонансного поглощения наночастиц золота в полистирольных пленках сдвинуты (по сравнению со спектрами золей) в длинноволновую область, а серебра нет. Следовало бы указать, чем это обусловлено.
6. При анализе перспектив применения полученных органозолой совсем не рассматриваются возможности их использования в медицине.
7. В работе на стр. 125 отмечено «Длины волн максимумов поглощения наночастиц серебра и золота приведены в таблице». Однако в диссертации не указан номер данной таблицы.

Общая оценка работы. Диссертация Н.О. Шапаренко представляет собой законченное, в соответствии с поставленной целью, научно-квалификационное исследование. В ней разработаны теоретические положения и содержатся практические результаты, которые можно квалифицировать как новое достижение в синтезе наночастиц металлов и их оксидов с использованием микроэмульсионного и эмульсионного способов, а также в получении дисперсных материалов для современного материаловедения. Работа содержит экспериментальный материал, обладающий научной новизной и практической значимостью, а её результаты вносят существенный вклад в ускорение научно-технического прогресса.

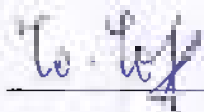
Рецензируемая работа удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Её содержание соответствует специальности 02.00.04 – физическая химия, по которой она представлена к защите. В работе содержится 177 страниц текста, включая 93 рисунка, 27 таблиц, 249 ссылок на использованную литературу. Написана работа ясным языком, хорошо оформлена, содержит обширный обзор по получению наночастиц Ag, Au, а также оксидов SiO_2 и TiO_2 . Сделанные в отзыве замечания не затрагивают существа работы и носят характер уточнений.

Апробация работы. Результаты изложены в 9 печатных работах, опубликованных в ведущих рецензируемых научных журналах и периодических изданиях, обсуждены на отечественных и международных конференциях.


Автореферат. В нём достаточно полно и правильно изложены основные результаты, выводы и рекомендации диссертации.

Заключение. Диссертационная работа Шапаренко Н.О. является законченным научно-квалификационным исследованием, в котором разработаны теоретические положения и содержатся практические результаты. По своей актуальности, научной новизне и практической значимости диссертация Шапаренко Н.О. отвечает требованиям пунктов 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», введенного в действие Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции от 21 апреля 2016 года № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, и является научной-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи получения наночастиц с высокой электрофоретической подвижностью в средах с низкой диэлектрической проницаемостью, а ее автор – Шапаренко Никита Олегович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент
Доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник,
заведующий лабораторией синтеза
и физико-химического анализа
функциональных материалов
ФГБУН Института химии твердого тела
и механохимии Сибирского отделения РАН
Юхин Юрий Михайлович
10.09.2021г.
630128, г. Новосибирск,
ул. Кутателадзе, 18
E-mail: root@solid.nsc.ru
Тел. +7 (383) 332-40-02


Юхин Ю.М.

Подпись Юхина Ю.М. заверяю
Ученый секретарь ФГБУН Института химии
твердого тела и механохимии СО РАН
Доктор химических наук
Шахтшнейдер Татьяна Петровна



Шахтшнейдер Т.П.