



УТВЕРЖДАЮ

Директора ИХТТМ СО РАН

А.П. Немудрый

«26» апреля 2018 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН) на диссертационную работу **Колодина Алексея Никитича «Закономерности формирования наночастиц сульфида кадмия и пленок на их основе в водных и обратномицеллярных системах»**, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Ультрадисперсные системы на основе наночастиц CdS в настоящее время широко используются в различных высокотехнологичных приложениях в виде золь «свободных» частиц, а также нанотекстурированных пленочных покрытий. При этом форма, размер и структура частиц являются основными параметрами, определяющими рабочие характеристики активных элементов в современных устройствах. Изучение наночастиц способствует появлению новых, самых разнообразных материалов с уникальными оптическими и фотоэлектрическими свойствами. В связи с чем, диссертационная работа **А.Н. Колодина**, посвященная исследованию процессов формирования и роста наночастиц CdS в объеме растворов, в условиях пространственных ограничений на поверхности подложек и в полярных нанометровых полостях обратных мицелл, является, без сомнения, **актуальной**. Работа выполнена в лаборатории химии экстракционных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН) и является логическим продолжением исследований, проводимых ИНХ СО РАН по синтезу и физико-химической характеристике разнообразных наночастиц.

Диссертационная работа (общий объем 120 стр.) включает введение, три главы, заключение с выводами и список цитируемой литературы из 165 наименований. Работа содержит 36 рисунков и 10 таблиц.

Первая глава диссертации (литературный обзор) состоит из трех разделов, обобщающих данные по различным способам получения CdS в форме пленок и золь свободных наночастиц. В ней детально описаны используемые кинетические модели и методы исследования процессов образования зародышей и роста наночастиц, теории смачивания различных твердых поверхностей, а также перспективные направления практического применения наноматериалов на основе CdS. По результатам литературного обзора автором определены основные проблемы в исследовании закономерностей формирования частиц CdS, а также создания материалов CdS с заданными свойствами: органозолей с частицами кинетически контролируемого размера, а также покрытий CdS с регулируемой смачиваемостью.

Вторая глава диссертации посвящена экспериментальной части. Здесь приведены исходные материалы, а также описаны установки, используемые в данной работе. Детально представлены методики тиомочевинного синтеза наночастиц CdS в полярных полостях обратных мицелл Tergitol NP-4 в *n*-декане, а также в водных аммиачных растворах. Внутренняя часть данной главы отведена описанию методик исследований

динамики роста частиц CdS в различных средах, а также экспериментов по характеризации свойств наночастиц CdS в процессе их роста. Следует отметить значительное число самых современных методов, используемых автором, особенно в части изучения систем с жидкими дисперсионными средами (в том числе, фотон-корреляционная спектроскопия, спектрофотометрия, метод фазового анализа рассеянного света, метод статического светорассеяния).

В третьей главе изложены результаты исследований и их обсуждение. На основании экспериментальных данных кинетики роста частиц в различных средах автор выявил основные закономерности образования и роста наночастиц CdS, а также оценил роль стабилизаторов – обратных мицелл в процессе укрупнения частиц. Автором работы предложен оригинальный способ практического разделения процессов объемной и поверхностной нуклеаций частиц в водно-аммиачных растворах при различных режимах фильтрования реакционной смеси с целью получения пленочных материалов с однородной морфологией поверхности. Отдельное внимание в данной главе отведено обсуждению динамики роста частиц CdS на поверхности твердой подложки, а также смачиваемости полученных пленок. В частности, проведен критический анализ возможности создания гидрофильных и гидрофобных покрытий на основе наночастиц CdS. Заключительная часть этой главы посвящена обсуждению фотовольтаических и фотокаталитических свойств полученных наноматериалов CdS, а также возможностям практического применения этих систем в указанных приложениях.

Изложение научного материала логично завершается главами «Заключение» и «Основные результаты и выводы».

Результаты, представленные в диссертации **новы и оригинальны**, имеют существенное значение для понимания процессов роста частиц CdS в отсутствие ограничивающего объема, а также на поверхности подложки и внутри полярных полостей обратных мицелл.

Практическую значимость представляет разработанная методика синтеза стабильных концентрированных органозолей наночастиц CdS, которая в перспективе может стать основой для инновационной технологии создания сольвентных наночернил с квантовыми точками для 2D печати. Практическую ценность также имеют полученные микроэмульсии и пленки CdS в качестве активных элементов в фотокаталитических и фотовольтаических устройствах. Разработанная методика оценки шероховатости текстурированных поверхностей, сконструированных из наночастиц, позволяет оценить параметры смачивания и энергетические константы идеально гладких, химически однородных поверхностей различных материалов, прогнозировать и создавать новые пленочные покрытия с регулируемой смачиваемостью.

Новизна полученных в работе результатов и сделанных выводов обусловлена применением нестандартных решений в процессе экспериментальной работы. В частности, диссертантом предложен метод электрофоретического концентрирования с добавлением анионного ПАВ (АОТ) для создания поверхностного заряда и получения стабильных высококонцентрированных органозолей наночастиц. Разработан оригинальный подход для оценки шероховатости пленок CdS путем их металлизации с последующим исследованием методом определения краевых углов. Кроме того, диссертантом определены ранее неизвестные параметры смачивания и энергетические характеристики гладкой твердой поверхности CdS. Следует также отметить высокую степень детализации динамики роста частиц в обратномиицеллярных растворах, в рамках которой была предложена двухстадийная кинетическая модель и рассчитаны константы скорости и энергии активации для каждой из стадий, в том числе и стадии зародышеобразования, информация о которой очень слабо представлена в научной литературе.

Обоснованность и достоверность полученных в работе результатов и сделанных выводов основана на использовании большого количества различных независимых методов исследования, результаты которых взаимно дополняют и подтверждают друг друга. Согласованность полученных данных не вызывает сомнений.

Сомнений также не вызывает трудоемкость проделанной экспериментальной работы, потребовавшая высокой квалификации, а также основательной предварительной теоретической и практической подготовки диссертанта в областях микроэмульсионного синтеза, химической кинетики, электрофоретического концентрирования и смачивания.

При чтении диссертационной работы возникли следующие вопросы и замечания:

1. В работе диссертанта обширно представлены химические методы получения наночастиц CdS. Тем не менее, в работе следовало бы рассмотреть механохимические способы получения наночастиц CdS путем измельчения макроскопического материала в ультразвуковых ваннах или в высокопроизводительных коллоидных мельницах. В литературном обзоре данной работы ничего про это не сказано.
2. Мало внимания в литературном обзоре уделено весьма эффективному способу извлечения катиона Cd^{2+} в органическую фазу с использованием процессов его экстракции. И это несмотря на то, что диссертационная работа выполнена в лаборатории химии **экстракционных** процессов. Не рассмотрены также иные (помимо неводного электрофореза) методы концентрирования наночастиц.
3. Автором работы в качестве стабилизирующего агента задействован оксиэтилированный ПАВ Tergitol NP-4. Между тем, существуют и другие стабилизаторы: длинноцепочечные ($C_{14}-C_{17}$) органические кислоты и соли, полимерные ПАВ и т.д. Почему использован именно Tergitol NP-4? На наш взгляд также недостаточно обоснован выбор весьма недешевого растворителя – *n*-декана.
4. Получение пленок CdS с кристаллитами кубической модификации является необычным результатом гидрохимического осаждения, обычно образуются пленки из частиц с гексогональной структурой. В чем причина? Влияет ли природа материала подложки на динамику роста и кристаллическую структуру частицы CdS?
5. В выводе 1 отмечено, что «предложена методика получения стабильных органоэмульсий наночастиц CdS...», а выводе 3 предложен оригинальный подход использования уравнения Вентцеля для определения шероховатости пленок с наночастицами. Следовало бы указать, в чем состоят данные методика и подход.
6. Диссертация оформлена весьма тщательно, однако имеются погрешности в описании библиографических ссылок №№ 56, 132, 149 и 163.

Сделанные замечания не являются принципиальными, не снижают ценности выполненного научного исследования и не уменьшают общего благоприятного впечатления от диссертационной работы.

Основные результаты работы опубликованы в научной литературе. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в международных и российских журналах, входящих в перечень, рекомендованный ВАК. Результаты работы представлены на всероссийских и международных конференциях (4 тезиса докладов).

Автореферат диссертации соответствует основным положениям диссертации, её содержанию, выдержан по форме и объему.

На основании вышеизложенного можно заключить, что диссертационная работа «Закономерности формирования наночастиц сульфида кадмия и пленок на их основе в водных и обратномиллярных системах» по актуальности темы, научной новизне и практической значимости полученных результатов **соответствует требованиям,**

предъявляемым к кандидатским диссертациям. в том числе п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842, и другим требованиям ВАК. В работе решена и физико-химически обоснована задача получения гидрофобных золь и поверхностных пленочных покрытий CdS с регулируемыми свойствами. Автор работы, Колодин Алексей Никитич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Доклад диссертационной работы заслушан на семинаре Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, состоявшегося 19 апреля 2018 года (протокол № 2018-005 от 19.04.2018), отзыв на диссертацию обсужден и одобрен.

Руководитель группы синтеза порошковых материалов

Главный научный сотрудник
ФГБУН Института химии твердого тела
и механохимии Сибирского отделения
Российской академии наук,
доктор химических наук, профессор
e-mail: yukhin@solid.nsc.ru
630128, г. Новосибирск,
Ул. Кутателадзе, 18
Тел. (383)223-24-10, доб. 1105

Юхин Юрий Михайлович

Подпись Юхина Ю.М. заверяю
Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН
д.х.н.

Шахтшнейдер Татьяна Петровна