

ОТЗЫВ
официального оппонента
на диссертационную работу Колодина Алексея Никитича
**“Закономерности формирования наночастиц сульфида кадмия и пленок на
их основе в водных и обратномиецеллярных системах”**,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 02.00.04 – физическая химия

Сульфид кадмия ввиду его полупроводниковых свойств, зависящих от размера и других свойств наночастиц («квантовых точек»), является одним из наиболее изучаемых наноразмерных материалов. Однако проблемы надежного синтеза материалов с требуемыми характеристиками, механизма реакций нуклеации и роста частиц в растворах и пленок на различных подложках все еще остаются актуальными. В диссертационной работе А.Н. Колодина изучены процессы получения коллоидных наночастиц, в том числе высококонцентрированных золей, и пленок сульфида кадмия на примере обратномиецеллярных микроэмульсий и водных растворов с использованием тиомочевины в качестве сульфидирующего реагента и хлорида кадмия как прекурсора, что определяет ее актуальность и практическое значение.

Диссертация содержит 120 страниц и включает 10 таблиц, 36 рисунков, список использованной литературы из 165 источников. Структурно диссертация построена следующим образом: список сокращений, введение, три основных главы, разделы «Заключение», «Основные результаты и выводы», список литературы, благодарности. Во Введении обосновываются актуальность, цель и задачи, научная новизна и практическая значимость работы, формулируются методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, указывается вклад автора и приводятся общие сведения о диссертации. В главе 1 «Литературный обзор» рассмотрены известные реагенты, методики синтеза, закономерности кинетики и механизма образования золей и пленок CdS; проанализированы вопросы определения шероховатости и смачивания пленок сульфида кадмия и энергетических характеристик поверхности твердого тела; приведены сведения о каталитических и фотовольтаических свойствах наночастиц сульфида. В разделе 1.4 даны выводы по литературному обзору. Несколько удивляет, что в обзоре не нашлось места твердотельным характеристикам полупроводникового материала – кристаллической структуре, электронному строению, в т.ч. зависимости ширины запрещенной зоны от размера частиц и типа кристаллической решетки, природе оптического поглощения и флуоресценции и т.п., а также состоянию поверхности. Недостаточное внимание к этим вопросам, вероятно, не лучшим образом отражается затем на интерпретации или, как минимум, изложении результатов исследований.

В главе 2 «Экспериментальная часть» подробно описаны использованные материалы, приборы и методики синтеза, характеристики и изучения свойств полученных материалов на основе наночастиц CdS. Содержание раздела показывает, что для исследований использовалось большое число современных методов, включая оптическую спектроскопию поглощения и флуоресценции, динамическое и статическое рассеяния света, электрофорез, просвечивающая и растровая электронная микроскопия, измерения краевого угла смачивания и другие, а автор хорошо владеет теоретическими основами и грамотно применяет оборудование и методики.

Экспериментальные результаты и их обсуждение сведены в большую главу 3. Раздел 3.1 посвящен изучению образования наночастиц CdS в обратных мицеллах Terginol NP 4 в растворителе *n*-декане. Изучена кинетика роста частиц при температурах 293 – 333 К по оптическим спектрам поглощения, степени связывания (остаточной концентрации) ионов кадмия, гидродинамическому диаметру продуктов реакции, а также данным просвечивающей электронной микроскопии. Построено кинетическое описание процесса в рамках двухстадийного механизма нуклеации – роста Вацки-Финке, которое в целом согласуется с экспериментальными данными, рассчитаны кинетические параметры реакции.

В разделе 3.2 приведены результаты изучения реакции взаимодействия аммиачного комплекса кадмия и тиомочевины в водных растворах. Показано, что степень превращения значительно ниже, чем в обратномицеллярных микроэмульсиях, а фильтрование реакционной смеси препятствует нуклеации наночастиц в объеме раствора; значительный вклад в поведение золь вносят процессы коагуляции, затрудняющие детальный анализ механизма. Одновременно, происходит осаждение (нуклеация) наночастиц сульфида кадмия на поверхности твердых подложек, сделан вывод, что объемные процессы не влияют на образование поверхностной пленки.

Свойства наноразмерных пленок иллюстрированы в разделах 3.3 (люминесценция) и 3.4 (шероховатость и смачиваемость). В частности, предложена методика определения реальной шероховатости поверхности из измерения краевого угла смачивания с использованием уравнения Вентцеля; рассчитаны энергетические параметры «гладкой» поверхности CdS и энергии ее взаимодействия с различными растворителями и твердыми подложками; продемонстрировано, что можно получить гидрофильные и гидрофобные, а также, видимо, супергидрофобные пленки CdS, варьируя их шероховатость. В разделе 3.5 показана возможность применения пленок, полученных из водных растворов, для преобразования энергии света в ячейке с полисульфидным электролитом, и фотокаталитические свойства органических золь на примере реакции фоторазложения красителя малахитовый зеленый.

Оценивая диссертационное исследование в целом, нужно отметить квалифицированное применение современных методов исследования коллоидных систем, достаточно тщательную обработку и анализ результатов, изучение как реакций синтеза, так и свойств и потенциальных применений продуктов. Наиболее интересными с точки зрения новизны и практической значимости представляются: микроэмульсионный синтез наночастиц сульфида кадмия и их концентрирование с помощью неводного электрофореза; способ получения пленок CdS на подложках в условиях отсутствия или медленной нуклеации частиц в объеме водного раствора; методика оценки шероховатости наноструктурированной пленки по измерениям краевого угла смачивания. Достоверность экспериментальных результатов, их обработка и интерпретация, основные положения, выносимые на защиту, и выводы не вызывают серьезных сомнений, хотя в некоторых случаях, возможно, дискуссионны, как говорится далее. Диссертация хорошо оформлена. Результаты работы опубликованы в трех статьях в российских и международных журналах, входящих в базу WoS, докладывались на конференциях. Содержание диссертации, автореферата, опубликованных работ полностью согласуются друг с другом.

Слабостями исследования считаю то, что для описания механизма и кинетики роста частиц была заранее принята модель Вацки-Финке, результаты анализировали и кинетические параметры количественно определяли только в ее рамках; недостаточное внимание уделялось свойствам нанокристаллов CdS как полупроводникового материала, а также составу поверхности и ее возможному окислению. Конкретные вопросы и замечания по диссертации следующие.

1. Ряд вопросов возникает по выбору условий проведения реакций. Почему для «исследования механизмов образования и роста наночастиц CdS» (цель работы) были выбраны столь высокие (и постоянные) концентрации реагентов, прежде всего, водных растворов (0,015 М хлорида кадмия и 0.15 М тиомочевины), в которых золи агрегативно неустойчивы и быстро коагулируют без стабилизирующих ПАВ? Как можно понять, кинетика реакций изучалась в кюветах оптического или DLS спектрометров, в основном, без перемешивания. Насколько это корректно? Оценивалось ли влияние фильтрования, особенно непрерывного, как вида перемешивания?
2. Учитывалось ли при анализе кадмия, остающегося в растворе в ходе синтеза, возможное обратное растворение наночастиц сульфида при промывке осадка и других процедурах, в частности, анализировались ли промывные воды?
3. Мне кажется спорным (пусть авторам и удалось убедить рецензентов журнала *Langmuir*) механизм реакции образования наночастиц, для которого *a priori* принимается двухстадийная модель Вацки-Финке, рассматривающая в качестве медленных стадий нуклеацию и автокаталитический рост частиц. Уравнения (56) и (58) не включают серусодержащие реагенты; допустим, они условны, но на их

основании записаны далее уравнения для скорости, в которых отсутствуют концентрации серы. Фактически, принимается, что реакции гидролиза тиомочевинны с образованием активных форм серы и образования «молекул» CdS быстрые и их кинетика, зависящая от концентрации серы, роли не играет. Между тем, как показано, например, в работе А.И. Булавченко и др. (ссылка 10 в диссертации), реакция с участием сульфид-ионов много быстрее уже при отношении кадмия и сульфид-ионов 1 к 1. Хотелось бы видеть в исследовании кинетики если не экспериментально определенные порядки реакций по кадмию и сере, то хотя бы упоминание этих параметров кинетики.


4. Можно согласиться с результатами измерений и расчетов краевого угла для шероховатой и гладкой поверхности CdS. Однако в диссертации никак не обсуждается тот факт, что, помимо шероховатости, на гидрофобность критически влияет состав поверхности, свойства адсорбатов, а в случае сульфидов, особенно в отсутствие защитных лигандов, – стехиометрия и продукты окисления поверхности. К сожалению, в работе нет анализа состава поверхности частиц и пленок методами РФЭС и другими, и ничего не говорится об управлении гидрофобностью с помощью ПАВ.

5. В разделе 3.5.1 рассмотрены «возможности использования ... CdS в качестве фотоанодов в фотовольтаических преобразователях солнечной энергии». Между тем, сульфид кадмия имеет ширину запрещенной зоны около 2.4 эВ и для солнечных батарей используется в составе сложных электродов или композитных частиц с более узкозонными материалами (Cu_2S , CdTe, PbS и др.); это следовало бы оговорить в тексте. Недостаточное внимание к твердотельным свойствам материала, по-видимому, проявляется при анализе спектров поглощения (так, не делается попытки оценить ширину запрещенной зоны и, следовательно, поглощения, и учесть это при росте частиц до 4-5 нм), обсуждении люминесценции и некоторых других.

6. Имеется ряд замечаний, которые можно отнести на счет оформления диссертации. Так, встречаются стилистически неудачные выражения и примеры не совсем корректного применения терминологии (например, шероховатость, стр.33), некоторые неудачно сформулированные или не вполне обоснованные утверждения, а также, в очень небольшом количестве, опечатки. В качестве примера - ни в Заключение, ни в разделе «Основные результаты и выводы» не упоминается, что речь идет о реакциях с тиомочевинной как сульфидирующим реагентом.

Несмотря на замечания, диссертационная работа заслуживает, безусловно, положительной оценки как завершенное научно-квалификационное исследование, в котором решена существенная для физической химии задача – установлены закономерности образования и роста наночастиц и пленок сульфида кадмия при взаимодействии с тиомочевинной в водных и обратномицеллярных растворах, определены гидрофобно-гидрофильные свойства и поверхностные энергии

наноразмерных пленок CdS различной шероховатости. Актуальность проведенных исследований, научная новизна полученных результатов и выводов, их практическая значимость, уровень апробации работы отвечают требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Диссертация полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года; А.Н. Колодин, несомненно, заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Доктор химических наук, профессор,
главный научный сотрудник,
Институт химии и химической технологии Сибирского отделения
Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН
(ИХХТ СО РАН)  Михлин Юрий Леонидович

660036, г. Красноярск,
Академгородок, 50, стр.24
E-mail yumikh@icct.ru.

18.04.2018 г.

Подпись Михлина Ю.Л.  заверено

Ученый секретарь ИХХТ СО РАН,
кандидат химических наук

 Е.А. Шор