

ОТЗЫВ

официального оппонента
на диссертацию 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.

Сульфид кадмия является полупроводниковым материалом, широко используемым в различных высокотехнологичных приложениях солнечной энергетики, фотокатализе и микроэлектронике. Трансформация CdS в наноструктурированное состояние в виде квантовых точек и тонких пленок приводит к появлению новых уникальных оптических и фотоэлектрических свойств, в связи с чем исследование процессов зародышеобразования и роста частиц CdS, а также поиск новых синтетических систем являются **актуальной задачей**.

К наиболее важным новым научным результатам диссертационной работы следует отнести:

1. 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 диаметра наночастиц CdS в органозолях.
2. Предложена качественная схема формирования и роста частиц CdS в отсутствие стабилизаторов в водно-аммиачном растворе. 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. На примере пленок CdS предложен общий подход оценки равновесных краевых углов смачивания и энергетических характеристик гладких химически однородных поверхностей, основанный на моделях Вентцеля, Оуэнса-Вендта и Ву. Определены значения параметров смачивания различными растворителями гладкой химически однородной поверхности CdS: краевых углов, работы адгезии, удельные свободные поверхностные энергии, коэффициенты растекания. На основании анализа полученных термодинамических данных показана возможность создания гидрофильных, гидрофобных и супергидрофобных покрытий из наночастиц CdS.

Кроме того, в диссертации предложены и фундаментально обоснованы механизмы роста частиц CdS в полярных полостях обратных мицелл и в водных аммиачных растворах. Разработанный способ синтеза стабильных концентрированных органозолей 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 рассчитывать 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.

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения с выводами и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 120 страницах, включает в себя 36 рисунков, 10 таблиц и библиографический список из 165 наименований.

Во *введении* сформулированы основные задачи, поставленные автором. В том числе: разработка методики получения стабильных концентрированных органозолей наночастиц CdS с кинетически контролируемым размером, исследование процессов образования и роста частиц CdS в объеме водно-аммиачного раствора и на поверхности полистирольной подложки; анализ смачиваемости полученных пленок CdS в зависимости от их шероховатости и расчет термодинамических параметров для гладких идеализированных поверхностей CdS.

Первая глава диссертации посвящена литературному обзору, в котором рассмотрены известные методы получения CdS в виде стабильных гидро- и органозолей наночастиц и пленок, описаны основные теоретические подходы и экспериментальные методы исследования смачиваемости твердых поверхностей с различной морфологией и химическим составом, представлены примеры применения наночастиц полупроводниковых материалов в качестве активных элементов в фотокаталитических и фотовольтаических устройствах. Автор работы выявил ряд нерешенных принципиальных вопросов, касающихся механизмов синтеза стабильных наночастиц и пленок CdS, а также определил способы их решения и направления дальнейших исследований. Литературный обзор обширен (49 страниц), детально проработан, содержит 165 ссылок и может быть полезен для получения всесторонней информации о наночастицах CdS. Следует отметить особый (и достаточно редкий) акцент автора на проблемах смачиваемости пленочных материалов (24 страницы!). На основании критического анализа литературных данных автор делает выводы о перспективности тех или иных способов получения наночастиц CdS в виде стабильных органозолей, а также пленок CdS с определенной нано- и микротекстурой.

Вторая глава диссертации посвящена методике исследований. Все системы были получены в результате тиомочевинного синтеза в различных средах. Автором работы использованы разнообразные методы изучения динамики роста наночастиц: спектрофотометрия, метод статического рассеянного света, электронной микроскопии, атомно-абсорбционной и фотон-корреляционной спектроскопии. Разработаны методики синтеза и концентрирования стабильных органозолей наночастиц CdS с привлечением неводного электрофореза. Органозоли наночастиц охарактеризованы с помощью фотон-корреляционной спектроскопии и фазового анализа рассеянного света. В рамках данной работы проведена обширная характеристика физико-химических свойств полученных дисперсных систем. Пленки исследованы методом определения краевых углов, спектрофлюориметрией, рентгено-фазовым и энерго-дисперсионным анализами. Методическая часть дополнена экспериментами по выявлению фотокаталитической и фотовольтаической активностей полученных наночастиц как в виде стабильных органозолей, так и фиксированных на полистирольных подложках. Обилие разнообразных методов аттестации изучаемых систем является несомненным достоинством данной работы.

В третьей главе диссертации проводится обработка и обсуждение полученных результатов. Детально описаны кинетическая модель нуклеации наночастиц CdS в полярных полостях обратных мицелл Tergitol NP-4 в *n*-декане, а также качественная схема роста частиц в объеме водно-аммиачных растворов. Автор большое внимание уделил исследованию и анализу смачиваемости полученных пленок CdS. Предложен оригинальный подход для оценки параметров смачивания и энергетических характеристик ювенильных поверхностей CdS, исходя из экспериментальных данных по смачиваемости реальных

шероховатых пленок CdS. Полученная информация представляет ценность с позиций перспектив создания гидрофильных, гидрофобных и супергидрофобных систем на основе наночастиц CdS. В заключение этой главы продемонстрированы возможности практического применения полученных систем в качестве фотокатализаторов, а также фотоанодов в фотовольтаических ячейках с полисульфидным электролитом. Весьма похвально стремление автора обрисовать (естественно, на весьма поверхностном уровне) перспективы практического применения полученных ультрадисперсных систем в самых разнообразных направлениях.

Достоверность полученных результатов и обоснованность сделанных выводов обеспечиваются применением широкого круга самых разнообразных современных методов исследования, взаимно дополняющих и подтверждающих друг друга, согласованностью полученных данных и не вызывает сомнений.

К диссертационной работе Колодина А.Н. имеются следующие **замечания и вопросы**:

1. Замечание: слабо описаны и недостаточно проанализированы рентгеноструктурные данные.

2. Замечание: ссылка в первой строчке на странице 92 диссертации указана ошибочно. Автор, по всей видимости, хотел сослаться на работу под номером 160.

3. При установлении кристаллической структуры наночастиц сульфида кадмия (глава 2, страница 73 диссертации) автор проводил индентификацию рентгенограмм по данным картотеки PDF-2. Известно, что эта картотека затрудняет однозначную идентификацию кристаллической структуры наночастиц, поскольку рентгенограммы наночастиц имеют уширенные дифракционные пики, а также, поскольку атомная структура может существенно отличаться от структур известных для крупно-кристаллических веществ. Вопрос: почему автор не учитывал эти обстоятельства при установлении кристаллической структуры наночастиц сульфида кадмия?

4. На рис 29 (глава 3, страница 92 диссертации) приведена рентгенограмма наночастиц сульфида кадмия. Без специального описания автор утверждает, что кристаллическая фаза образца представлена кубической модификацией сульфида кадмия. Однако сравнивая положение рефлексов в эксперименте с положением рефлексов для известной кубической модификации можно увидеть, что на рентгенограмме отсутствует рефлекс (200) этой кубической модификации. Вопрос: почему автор не рассмотрел другую известную (ссылка 160 в диссертации и статья в Acta Cryst. A66, 2010) неупорядоченную гексагональную (*P6*) модификацию наночастиц сульфида кадмия? Ведь именно эта модификация *P6* имеет те самые три рефлекса, которые и наблюдаются у автора диссертации в эксперименте, а других рефлексов в исследованном диапазоне не содержит.

Высказанные замечания имеют в основном «технический» характер и не снижают ценности диссертационной работы, представляющей законченное научное исследование. Фактический материал изложен последовательно, и каждый вывод является логическим завершением определенной части работы. По материалам диссертации опубликовано 3 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, 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.

Опубликованные результаты достаточно полно отражают содержание диссертации, ее основных научных результатов и выводов. Автореферат содержит все основные этапы работ и полностью соответствует содержанию диссертации. Экспериментальные результаты получены автором или с его непосредственным участием. Диссертация содержит новые аргументированные результаты, сформулированные в защищаемых положениях и выводах.

Диссертация КОЛОДИНА А.Н. «Закономерности формирования наночастиц сульфида кадмия и пленок на их основе в водных и обратномцеллярных системах» полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (со всеми изменениями и дополнениями) и является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи получения стабильных концентрированных органоцелей и пленок с наночастицами CdS контролируемого размера, что имеет значение для создания различных материалов с заданными свойствами (сольвентных «полупроводниковых» чернил для принтерной электроники, а также активных пленочных элементов в фотовольтаических и фотокаталитических устройствах).

Диссертационная работа соответствует п.п. 3-5 паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия. Автор диссертации КОЛОДИН Алексей Никитич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Официальный оппонент:

Главный научный сотрудник лаборатории нестехиометрических соединений ИХТТ УрО РАН, профессор, доктор физико-математических наук, член-корреспондент РАН

Ремпель А.А.

20 апреля 2018 года

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук

Почтовый адрес: ул. Первомайская 91, 620990 Екатеринбург

Телефон: 8 (343) 374 73 06,

e-mail: rempel@ihim.uran.ru

Подпись А.А. Ремпеля удостоверяю
Ученый секретарь ИХТТ УрО РАН
доктор химических наук



Денисова Т. А.