

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. А.В. Николаева  
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

На правах рукописи

КОЛОДИН Алексей Никитич

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ  
СУЛЬФИДА КАДМИЯ И ПЛЕНОК НА ИХ ОСНОВЕ  
В ВОДНЫХ И ОБРАТНОМИЦЕЛЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ**

02.00.04 – физическая химия

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук  
Александр Иванович Булавченко

Новосибирск – 2018

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....</b>	<b>4</b>
<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>7</b>
<b>ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....</b>	<b>12</b>
<b>1.1. Синтез и механизмы образования наночастиц CdS и пленок на их основе..</b>	<b>12</b>
1.1.1. Наиболее часто используемые реагенты.....	12
1.1.2. Получение стабильных гидро- и органонозоль наночастиц CdS.....	15
1.1.3. Кинетика роста наночастиц CdS в органонозоль.....	21
1.1.4. Закономерности формирования пленок CdS.....	23
<b>1.2. Смачиваемость пленок из наночастиц.....</b>	<b>28</b>
1.2.1. Гладкие химически однородные поверхности.....	33
1.2.2. Шероховатые и химически неоднородные поверхности.....	36
1.2.3. Методы расчета энергетических параметров поверхности.....	44
<b>1.3. Области применения материалов на основе наночастиц CdS.....</b>	<b>53</b>
1.3.1. Каталитические свойства наночастиц CdS.....	54
1.3.2. Фотовольтаические свойства наночастиц CdS.....	57
<b>1.4. Выводы по литературному обзору.....</b>	<b>60</b>
<b>ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....</b>	<b>62</b>
<b>2.1. Приборы и материалы.....</b>	<b>62</b>
<b>2.2. Синтез наночастиц CdS.....</b>	<b>64</b>
<b>2.3. Исследование динамики роста наночастиц CdS.....</b>	<b>65</b>
2.3.1. Рост частиц CdS в объеме водных растворов и обратных микроэмульсий.....	65
2.3.2. Рост частиц на поверхности подложек.....	70
<b>2.4. Определение выхода наночастиц CdS.....</b>	<b>72</b>
<b>2.5. Исследование свойств пленок и наночастиц CdS в органонозоль.....</b>	<b>73</b>
2.5.1. Кристаллическая структура наночастиц CdS.....	73
2.5.2. Смачиваемость пленок CdS: метод краевых углов.....	73
2.5.3. Фотокаталитическая активность наночастиц CdS.....	75
2.5.4. Фотовольтаические свойства наночастиц CdS.....	75
<b>ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....</b>	<b>77</b>
<b>3.1. Закономерности роста наночастиц CdS в обратных мицеллах Tergitol NP 4 в <i>n</i>-декане.....</b>	<b>77</b>
3.1.1. Разработка кинетической модели.....	77
3.1.2. Динамика роста частиц в мицеллярных органонозоль.....	81

<b>3.2. Формирование частиц в водных средах.....</b>	<b>86</b>
3.2.1. Рост и коагуляция наночастиц CdS в объеме водно-аммиачного раствора....	86
3.2.2. Динамика роста наночастиц CdS на поверхности полистирольных подложек.....	89
3.2.3. Связь поверхностных и объемных процессов.....	90
<b>3.3. Люминесцентные свойства пленок CdS.....</b>	<b>92</b>
<b>3.4. Смачиваемость пленок CdS.....</b>	<b>94</b>
3.4.1. Определение шероховатости полученных пленок.....	94
3.4.2. Расчет краевых углов и энергетических параметров для гладкой химически однородной поверхности CdS.....	96
3.4.3. Анализ возможностей создания поверхностей CdS с различной смачиваемостью.....	98
<b>3.5. Демонстрация применения органозолой и пленок наночастиц CdS.....</b>	<b>101</b>
3.5.1. Фотовольтаика в электрохимических ячейках с полисульфидным электролитом.....	101
3.5.2. Фотодеструкция красителя «малахитовый зеленый» в водных и обратномиллярных растворах.....	102
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>104</b>
<b>ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.....</b>	<b>105</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....</b>	<b>106</b>
<b>БЛАГОДАРНОСТИ.....</b>	<b>120</b>

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

### Вещества:

**ПВП** – поливинилпирролидон

**УНТ** – углеродные нанотрубки

**АОТ** – аэрозоль ОТ, бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия

**Brij-30** – полиоксиэтиленовый эфир лауриловой кислоты

**СТАВ** – (cetyltrimethyl ammonium bromide) бромид цетилтриметиламмония

**DDAB** – (didodecyl-dimethyl ammonium bromide) бромид дидодецилдиметиламмония

**FTO** – (fluorine doped tin oxide) оксид олова, легированный атомами фтора

**ITO** – (indium tin oxide) оксид индия-олова

**Tergitol NP-4** – 4-нонилфенол этоксилат

**Triton X-100** – оксиэтилированный изонилфенол, средняя степень оксиэтилирования 9.5

### Методы:

**ААС** – атомно-абсорбционная спектроскопия

**АСМ** – атомно-силовая микроскопия

**ВЭЖХ-МС** – высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием

**ПЭМ** – просвечивающая электронная микроскопия

**РФА** – рентгенофазовый анализ

**СЭМ** – сканирующая электронная микроскопия

**ФКС** – фотон-корреляционная спектроскопия

**EDX** – (energy-dispersive X-ray spectroscopy) энергодисперсионный анализ

**PALS** – метод фазового анализа рассеянного света

**SLS** – метод статического светорассеяния

**АЦП** – аналогово-цифровой преобразователь

**ККМ** – критическая концентрация мицеллообразования

**КТ** – квантовая точка

**НЧ** – наночастица

**ПАВ** – поверхностно активное вещество

**ПТФЭ** – политетрафторэтилен

**УСПЭ** – удельная свободная поверхностная энергия

**CBD** – (chemical bath deposition) химическое осаждение из растворов

**CVD** – (chemical vapor deposition) химического осаждения из газовой фазы

**NNLS** – (Non-Negatively Constrained Least Squares) метод неотрицательных наименьших квадратов

$A_0$  – начальная оптическая плотность

$A_t$  – текущая оптическая плотность (в момент времени  $t$ )

$d$  – диаметр наночастиц CdS, нм

$dd/dt$  – скорость прироста частиц CdS по диаметру, нм/с

$d_{\max}$  – предельное значение диаметра наночастиц CdS в органозолях Tergitol NP-4 / *n*-декан, нм

$dN/dt$  – скорость численного прироста частиц CdS, с<sup>-1</sup>

$dV_{1ч}/dt$  – скорость прироста частиц CdS по объему, нм<sup>3</sup>/с

$d_{\text{кап}}$  – диаметр основания капли, мм

$E_{a1}^*$  – эффективная энергия активации стадии формирования зародышей частиц CdS в обратномиицеллярной среде Tergitol NP-4 / *n*-декан, кДж/моль

$E_{a2}^*$  – эффективная энергия активации стадии автокаталитического роста частиц CdS в обратномиицеллярной среде Tergitol NP-4 / *n*-декан, кДж/моль

$E_{\text{ж}}$  – удельная свободная поверхностная энергия на границе раздела: жидкость – газ (поверхностное натяжение жидкости), мН/м

$E_{\text{ж}}^{\Delta}$  – дисперсионная составляющая удельной свободной поверхностной энергии на границе раздела: жидкость – газ (дисперсионная составляющая поверхностного натяжения жидкости), мН/м

$E_{\text{ж}}^{\Pi}$  – полярная составляющая удельной свободной поверхностной энергии на границе раздела: жидкость – газ (полярная составляющая поверхностного натяжения жидкости), мН/м

$E_{\text{тв}}$  – удельная свободная поверхностная энергия на границе раздела: твердое тело – газ (удельная свободная поверхностная энергия твердой поверхности), мДж/м<sup>2</sup>

$E_{\text{тв}}^{\Delta}$  – дисперсионная составляющая удельной свободной поверхностной энергии на границе раздела: твердое тело – газ (дисперсионная составляющая удельной свободной поверхностной энергии твердой поверхности), мДж/м<sup>2</sup>

$E_{\text{тв}}^{\Pi}$  – полярная составляющая удельной свободной поверхностной энергии на границе раздела: твердое тело – газ (полярная составляющая удельной свободной поверхностной энергии твердой поверхности), мДж/м<sup>2</sup>

$E_{\text{тв-ж}}$  – удельная свободная поверхностная энергия на границе раздела: твердое тело – жидкость, мДж/м<sup>2</sup>

$f_{\text{зап}}$  ( $f_{\text{зап},1}, f_{\text{зап},2}, f_{\text{зап},i}$ ) – доля смачиваемых участков твердой поверхности

$h$  – высота наночастиц CdS, нм

$h_{\text{кап}}$  – высота капли, мм

$K$  – коэффициент шероховатости твердой поверхности  
 $k_1^*$  – эффективная константа скорости стадии формирования зародышей частиц CdS в обратномиицеллярной среде Tergitol NP-4 / *n*-декан, мин<sup>-1</sup>  
 $k_2^*$  – эффективная константа скорости стадии автокаталитического роста частиц CdS в обратномиицеллярной среде Tergitol NP-4 / *n*-декан, М<sup>-1</sup>·мин<sup>-1</sup>  
 $kcps$  – (kilocount per second) тысяч фотонов в секунду  
 $l$  – длина оптического пути, см  
 $N_V$  – численная концентрация частиц CdS в органозолях, л<sup>-1</sup>  
 $N_S$  – численная концентрация частиц CdS на поверхности подложки, см<sup>-2</sup>  
 $n$  – среднее число молекул CdS в одной частице  
 $r$  – радиус основания наночастиц, нм  
 $S_{1ч}^{нов}$  – площадь поверхности 1 осажденной частицы, нм<sup>2</sup>  
 $S_{1ч}^{осн}$  – площадь основания 1 осажденной частицы, нм<sup>2</sup>  
 $S_{ж-г}$  – площадь участков поверхности «жидкость-газ» над воздушными карманами, мкм<sup>2</sup>  
 $S_{кап}$  – площадь основания капли, мм<sup>2</sup>  
 $S_{тв-ж}$  – площади твердой поверхности, смоченной жидкостью, мкм<sup>2</sup>  
 $S_{факт}$  – фактическая площадь поверхности, мкм<sup>2</sup>  
 $S_0$  – площадь проекции поверхности подложки на горизонтальную плоскость, мкм<sup>2</sup>  
 $V_{CdS}$  – объем молекулы CdS, нм<sup>3</sup>  
 $V_{1ч}$  – объем 1 частицы CdS, нм<sup>3</sup>  
 $V_B/V_0$  – солюбилизационная емкость, %  
 $V_{кап}$  – объем капли, мкл  
 $W_a$  – работа адгезии, мДж/м<sup>2</sup>  
 $W_a - W_c$  – коэффициент растекания жидкости, мДж/м<sup>2</sup>  
 $W_c$  – работа когезии, мДж/м<sup>2</sup>  
 $w$  – отношение мольных концентраций воды и ПАВ  
 $\alpha_{CdS}$  – степень связывания кадмия в сульфидную форму, %  
 $\alpha_t$  – степень разложения красителя, %  
 $\epsilon_{CdS}$  – молярный коэффициент экстинкции (поглощения) частиц CdS, л / (моль·см)  
 $\lambda$  – длина волны экситонного поглощения, нм  
 $\theta$  – краевой угол смачивания, °  
 $\Delta\theta$  – гистерезис смачивания, °  
 $\theta_{гл}$  – краевой угол смачивания на гладкой химически однородной поверхности, °  
 $\theta_{нат}$  – угол натекания, °  
 $\theta_{от}$  – угол оттекания, °  
 $\eta$  – эффективность преобразования света в электрическую энергию в фотовольтаических ячейках, %

## ВВЕДЕНИЕ

### *Актуальность работы*

Сульфид кадмия является полупроводниковым материалом, широко используемым в различных высокотехнологических приложениях солнечной энергетики, фотокатализе и микроэлектронике. Трансформация CdS в наноструктурированное состояние в виде наночастиц-квантовых точек и тонких пленок приводит к появлению новых уникальных оптических и фотоэлектрических свойств.

Стабильные концентрированные органо- и гидрозоли «свободных» (т.е. не связанных коагуляционными контактами и совершающих броуновское движение) наночастиц (НЧ) CdS являются перспективными кандидатами на роль наночернил для 2D печати, компонентов для создания композитных материалов с равномерным фазовым распределением квантовых точек. Таким образом, исследование закономерностей образования наночастиц CdS и поиск новых синтетических систем являются актуальной задачей.

### *Степень разработанности темы*

На данный момент в литературе представлено огромное число публикаций, посвященных наночастицам CdS (по нашим оценкам, полученным на основе данных популярных поисковых систем, по степени разработанности наночастицы CdS делят почетное третье место с наночастицами SiO<sub>2</sub>, отдавая пальму первенства лишь наночастицам Au и Ag). Наночастицы CdS получены методами химического осаждения из газовой фазы (в англоязычной литературе – chemical vapor deposition (CVD)), гидрохимического осаждения (в англоязычной литературе – chemical bath deposition (CBD)) с использованием различных сульфидизаторов (H<sub>2</sub>S, Na<sub>2</sub>S, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S, SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CS, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). При этом синтез проводился как в «обычных» водных растворах, так и в ограничивающих полостях разнообразных нанореакторов: обратных и прямых мицелл поверхностно-активных веществ (ПАВ), геле, полимерных матрицах.

В литературе представлено множество работ, посвященных исследованию структуры и морфологии материалов на основе наночастиц CdS, а также возможности их практического использования [1, 2]. Тем не менее, несмотря на хорошую изученность, ряд принципиальных вопросов касательно синтеза НЧ и их характеристики остается нерешенным, в том числе:

- возможность получения стабильных концентрированных органозолой наночастиц CdS с кинетически контролируемым размером;
- влияние «объемного» зародышеобразования частиц CdS в водных растворах на формирование тонких поверхностных пленок CdS;
- получение наноматериалов на основе CdS с регулируемой смачиваемостью.

**Цель работы** заключалась в проведении сравнительного исследования механизмов образования и роста наночастиц CdS в водных и обратномицеллярных системах при использовании одних и тех же реагентов (тиомочевины и CdCl<sub>2</sub>). Для достижения данной цели были поставлены следующие **задачи**:

- разработка методики получения стабильных концентрированных органонолей наночастиц CdS с кинетически контролируемым размером, включая:
  - исследование кинетики процессов зародышеобразования и роста наночастиц в обратномицеллярных растворах **Tergitol NP-4\*** в *n*-декане;
  - формирование поверхностного заряда и выделение концентрированного органоноля методом неводного электрофореза;
- исследование процессов образования и роста частиц CdS в объеме водно-аммиачного раствора и на поверхности полистирольной подложки в отсутствие стабилизаторов;
- изучение смачиваемости полученных подложек в зависимости от степени заполнения и шероховатости;
- оценка возможности использования органонолей и пленок CdS в фотокаталитических и фотовольтаических устройствах.

#### **Научная новизна**

На основании экспериментальных данных спектrophотометрии, фотон-корреляционной спектроскопии (**ФКС**) и просвечивающей электронной микроскопии (**ПЭМ**) предложена кинетическая модель реакции тиомочевинного синтеза наночастиц CdS в обратных мицеллах Tergitol NP-4 в *n*-декане. В рамках кинетической модели получено уравнение по расчету текущего фактического диаметра НЧ CdS в органонолях.

Методами спектrophотометрии, статического светорассеяния (**SLS**) и ФКС описана схема формирования и роста частиц CdS в отсутствие стабилизаторов в водно-аммиачном растворе.

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 различных растворителей на гладкой химически однородной поверхности CdS: значения краевых углов, работа адгезии, удельная свободная поверхностная энергия (**УСПЭ**) твердой поверхности, коэффициенты растекания. На основании полученных термодинамических данных показана возможность создания гидрофильных, гидрофобных супергидрофобных систем CdS.

---

\* Tergitol NP-4 – 4-нонилфенол этоксилат (неионогенный ПАВ).

### ***Практическая значимость***

Разработанный способ синтеза стабильных концентрированных органонолей 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.

### ***Методология и методы диссертационного исследования***

Методология исследования включала в себя комплексное изучение современными физико-химическими методами динамики роста частиц CdS в процессе тиомочевинного синтеза в отсутствие и при наличии мицеллярного окружения, а также характеристику полученных дисперсных систем: органонолей и пленок.

Рост частиц в жидких фазах исследовали с помощью спектрофотометрии, ПЭМ и ФКС с применением различных алгоритмов обработки автокорреляционной функции. Электрокинетический потенциал наночастиц определяли методом фазового анализа рассеянного света (**PALS**).

Наночастицы на подложках изучали сканирующей электронной микроскопией (**СЭМ**), атомно-абсорбционной спектроскопией (**ААС**), рентгенофазовым анализом (**РФА**) и спектрофлуориметрией, энерго-дисперсионным анализом (**EDX**). Смачиваемость пленок исследовали методом краевых углов; УСПЭ твердой поверхности рассчитывались с привлечением моделей Оуэнса-Вендта и Ву.

### ***На защиту выносятся:***

- результаты кинетических исследований тиомочевинного синтеза НЧ CdS в обратных мицеллах Tergitol NP-4 в *n*-декане: двустадийная модель формирования и роста частиц, значения наблюдаемых констант скорости и энергий активации;
- способ получения стабильных концентрированных органонолей наночастиц CdS с кинетически контролируруемыми размерами, включающий синтез и концентрирование наночастиц методом неводного электрофореза;
- результаты исследований процессов роста частиц CdS в объеме водно-аммиачных растворов и на поверхности полистирольных подложек в отсутствие мицеллярного стабилизатора;
- оригинальная методика определения шероховатости пленок и нахождения параметров смачивания гладкой химически однородной поверхности CdS, основанная на подходах Вентцеля, Оуэнса-Вендта и Ву.

### ***Личный вклад автора***

Все эксперименты с привлечением современных физико-химических методов (ФКС, PALS, SLS, спектрофотометрии, электронной микроскопии и краевых углов), обработка результатов, полученных при исследовании закономерностей образования и роста наночастиц и пленок CdS в жидких средах и на подложках, а также исследование их свойств выполнены непосредственно автором.

Совместно с научным руководителем соискатель участвовал в постановке цели и задач исследования. Разработка методик синтеза, анализ экспериментальных данных и подготовка к публикации работ по теме диссертации осуществлялись соискателем совместно с научным руководителем и соавторами работ.

### ***Апробация работы***

Результаты работы представлены на 18-ом конкурсе-конференции научных работ имени академика А.В. Николаева (Новосибирск, 2014), 4-ой Международной конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела» (Туапсе, 2015), 6-ой Международной конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Туапсе, 2016), Конкурсе-конференции молодых учёных, посвященной 80-летию со дня рождения Е. В. Соболева (Новосибирск, 2016), Конкурсе-конференции молодых учёных, посвященной 60-летию ИНХ СО РАН (Новосибирск, 2017).

### ***Публикации***

По теме диссертационной работы опубликованы 3 статьи, 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, и 4 тезиса докладов на российских и международных конференциях.

### ***Степень достоверности результатов исследований***

Достоверность представленных результатов основывается на высоком уровне проведения исследований, согласованности экспериментальных данных, полученных с помощью разных физико-химических методов. Результаты работы автор многократно обсуждал на международных и отечественных конференциях с известными специалистами, работающими в области синтеза и исследования органоzeлей наночастиц и пленок; результаты работы также прошли экспертизу перед опубликованием в рецензируемых научных журналах, согласуются с результатами других исследований и признаны достоверными.

***Соответствие специальности 02.00.04 – физическая химия***

Диссертационная работа соответствует п.п. 3-5 паспорта специальности 02.00.04 – физическая химия.

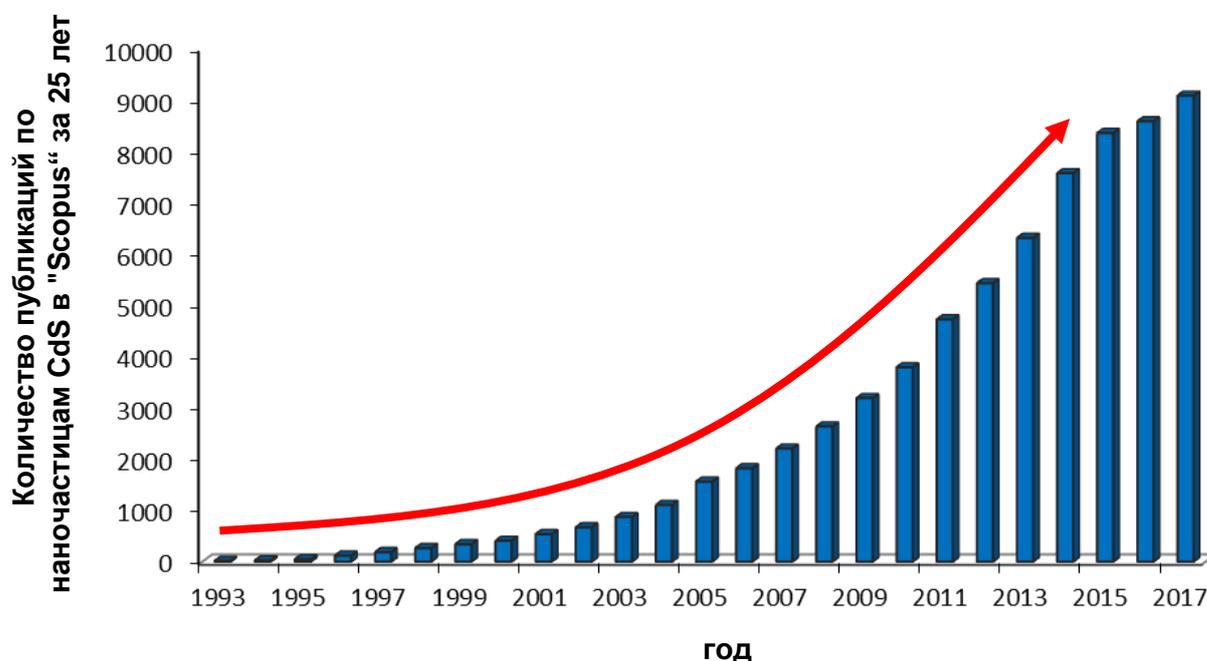
***Объем и структура работы***

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения с выводами и списка цитируемой литературы, содержащего 165 наименований. Общий объем диссертационной работы составляет 120 страниц, включая 10 таблиц и 36 рисунков.

Работа выполнена в соответствии с Программой фундаментальных исследований ИНХ СО РАН по приоритетному направлению V.44. «Фундаментальные основы химии», программой ФНИ СО РАН V.44.4 «Развитие научных основ новых неорганических и координационных соединений и функциональных материалов на их основе» при поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-00080) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 13-03-12118 офи\_м).

## ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

На данный момент в литературе представлено множество публикаций, посвященных наночастицам CdS. Согласно запросам в авторитетной базе данных «Scopus» количество публикации по данной тематике постоянно увеличивается, что свидетельствует о возрастающем интересе к этим системам (рис. 1).



*Рис. 1.* Количество публикаций по наночастицам CdS в базе данных «Scopus» за 25 лет

В данной главе будут представлены основные результаты научных работ, посвященных наночастицам CdS, включая основные методы получения свободных наночастиц и пленок CdS, а также методы характеристики их физико-химических свойств.

### 1.1. Синтез и механизмы образования наночастиц CdS и пленок на их основе

#### 1.1.1. Наиболее часто используемые реагенты

По причине широкого применения CdS на сегодняшний день предложено немало способов получения этого полупроводникового материала с использованием различных сульфидизаторов. Основные виды сульфидизаторов представлены в табл. 1.

## Основные виды сульфидизаторов

№	Среда	Сульфидизатор	Уравнение реакции	Ссылка
1	Вода, метанол, этанол, ацетонитрил	$\text{Na}_2\text{S}$ , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и т.п.	$\text{Cd}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{CdS} \downarrow$	[3-13]
2	Вода	$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$	$\text{Cd}^{2+} + \text{SC}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow$ $\text{CdS} \downarrow + \text{H}_2\text{NCN} + 2\text{H}_2\text{O}$	[14-18]
3	Вода	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CS}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CS} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cd}^{2+} \rightarrow$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO} + \text{CdS} \downarrow + 2\text{H}^+$	[19, 20]
4	Вода	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{Cd}^{2+} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{изб})} \rightarrow$ $\text{CdS} \downarrow + 2\text{H}^+$	[21]
5	Вода	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cd}^{2+} \rightarrow$ $\text{SO}_4^{2-} + \text{CdS} \downarrow + 2\text{H}^+$	[22, 23]

В качестве источников ионов  $\text{Cd}^{2+}$  широко используются различные растворимые соли Cd (II), такие как:  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CdSO}_4$ ,  $\text{Cd}(\text{acac})_2$  [4-6, 8, 10, 12, 14, 15, 22-24]. Кроме того, широко применяются их гидратированные формы, например:  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$  [5, 11, 18, 19].

На данный момент во многих публикациях сообщается о «сульфидном» способе получения [3-13]. Метод заключается в использовании растворимых солей сероводородной кислоты в качестве источника сульфидной серы. Растворимые соли ( $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  и т.п.), будучи сильными электролитами, мгновенно количественно диссоциируют с выделением ионов  $\text{S}^{2-}$ , которые при взаимодействии со свободными ионами  $\text{Cd}^{2+}$  образуют  $\text{CdS}$ . Данный способ получения является наиболее популярным в силу своей простоты и надежности. Отметим также неприхотливость данных сульфидизаторов к pH и природе растворителя.

В работе [3] «сульфидный» метод получения НЧ  $\text{CdS}$  успешно реализован не только в водных растворах, но и в метаноле. Отдельно отмечено влияние природы растворителя на размер конечных частиц. Линейные размеры агрегатов составили от 2 до 4 нм в зависимости от выбора растворителя.

В статье [5] взаимодействие  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  протекало в неполярной среде ацетонитрила. В результате было получено несколько систем НЧ  $\text{CdS}$ , в которых размер агрегатов варьировался от 2 до 5.6 нм в зависимости от соотношения исходных компонентов реакции. Следует подчеркнуть, что в ходе работы мольное соотношение реагентов меняли в широком диапазоне концентраций: от систем с избытком сульфидизатора (мольная доля  $\text{S}^{2-}$  составляла 93%) до образцов с избытком ионов  $\text{Cd}^{2+}$  (мольная доля  $\text{S}^{2-}$  равнялась 12%). Такое варьирование мольных соотношений и

концентраций исходных реагентов активно используется только при «сульфидном» способе получения.

При использовании в качестве источника ионов  $S^{2-}$ : сероводорода, тиосульфатов, а также тиомочевины и её аналогов, – синтез CdS практически всегда протекает в избытке сульфидизатора.

Например, в работах [19, 20] при получении CdS в роли прекурсора сульфидной серы использовали тиоацетамид. Синтез CdS проводили при избытке сульфидизатора в 2 и 5 раз соответственно. В статьях [14, 15, 18] тиомочевинный синтез CdS проводился в водно-аммиачной среде при трехкратном, пятикратном и десятикратном избытке сульфидизатора. Что касается тиосульфатов, то в работе [23] описана методика получения пленки смешанного состава CdS:CuS также в избытке тиосульфата. Подобная ситуация обусловлена частичным гидролизом указанных сульфидизаторов.

Например, в работах [22, 25, 26] отмечается низкая скорость гидролиза тиосульфатов, что препятствует получению CdS из тиосульфатных систем. По этой причине CdS из тиосульфатов, как правило, получают с применением различных катализаторов: тиогликолевой кислоты [22], тиоглицерина [25, 26] и микроволнового облучения реакционной смеси [27, 28].

Что касается тиомочевины и её аналогов, таких как тиоацетамид, то для них полнота гидролиза сильно зависит от pH среды.

В работе Виноградовой [29] отмечалось, что наиболее полно гидролиз тиомочевины реализовывался в сильнощелочных средах. В частности, при  $pH > 11$  тиомочевина подвергалась полному гидролитическому разложению с образованием  $S^{2-}$  и  $CN_2^{2-}$ .

По этой причине тиомочевинный синтез CdS проводят в сильнощелочной среде, а именно в водно-аммиачных растворах [14, 15, 18]. Следует подчеркнуть роль аммиака. Добавление едкого натра вместо аммиака для создания щелочной среды будет способствовать образованию первичных гидроксоформ Cd (II) (например,  $Cd(OH)_2$ ). Данные формы являются менее лабильными, чем аммиачные формы Cd (II), и, как следствие, будут снижать скорость образования CdS. Таким образом, при тиомочевинном синтезе целесообразно использовать именно водно-аммиачные растворы.

Как известно, скорость гидролиза тиоацетамида очень низкая при нейтральном pH, тогда как сильное подкисление или подщелачивание среды приводит к резкому увеличению скорости гидролиза. Тем не менее, тиоацетамидный способ получения CdS на практике реализуют в нейтральной среде. Например, в статьях [19, 20] синтез CdS протекал в водных растворах при  $pH \approx 7$  при повышенных температурах.

Дело в том, что скорость и полнота гидролиза тиоацетамида и тиомочевины также сильно зависят от температуры. Данные сульфидизаторы, в отличие от классических  $Na_2S$  и  $(NH_4)_2S$ , являются терморегулируемыми дозаторами сульфид ионов  $S^{2-}$

[4], что дает дополнительную возможность более «тонкого» регулирования процессов синтеза, кристаллизации и агрегации наночастиц.

Это преимущество тиомочевинных сульфидизаторов активно используется сегодня при создании материалов на основе CdS [15, 18]. Применение этих соединений при различных температурах для синтеза CdS позволяет исследователям более существенно влиять на кинетику химического процесса и получать материалы с определенными физико-химическими свойствами.

Например, в работах [18, 30] тиомочевинный синтез пленок CdS проводили при 298 и 353К, соответственно. Динамики роста частиц на поверхности существенно отличались друг от друга. В результате синтеза были получены пленки CdS с разной морфологией и свойствами. Синтез при 298К привел к образованию гидрофильной пленки CdS: краевой угол составил 67 °. При этом аналогичный синтез при 353К позволил получить пленки CdS с высокой гидрофобностью: краевой угол равнялся 151 °.

Таким образом, тиомочевина и её аналоги выгодно отличаются от других сульфидизаторов, поскольку:

- в отличие от  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  за счет терморегуляции гидролитического разложения позволяют лучше контролировать кинетику образования и роста частиц CdS;
- в отличие от тиосульфатов не требуют привлечения каталитических систем;
- являются менее токсичными по сравнению с другими сульфидизаторами.

По этой причине мы рассматриваем тиомочевинный способ синтеза CdS в качестве наиболее удобного и надежного инструмента для создания материалов CdS с заданными свойствами.

В качестве таких материалов мы подразумеваем пленки CdS, а также водные и органические золи НЧ (или микрообъектов) CdS. Методики выращивания пленок из НЧ, а также получение дисперсных систем частиц CdS сильно отличаются друг от друга и имеют свои тонкости и ограничения. Далее более подробно будут рассмотрены способы получения этих материалов.

### **1.1.2. Получение стабильных гидро- и органозолой наночастиц CdS**

Как уже было показано в табл. 1, водные растворы являются традиционной средой для синтеза CdS. Тем не менее, получение CdS в форме НЧ, определенного размера или квантовых точек (КТ) в водной среде является сложной нетривиальной задачей.

Трудности обусловлены низкой агрегативной устойчивостью синтезируемых частиц в водной среде [31]. Частицы в системах с низкой агрегативной устойчивостью свободно взаимодействуют, сталкиваясь друг с другом в результате броуновского движения или конвекции. В результате быстрой коагуляции частиц на определенном этапе в объеме образуются агломераты частиц неправильной формы. Размеры агломератов не позволяют им оставаться в объеме в силу нарушения sedi-

ментационно-диффузионного равновесия. В результате эти объекты подвержены седиментационным процессам и выводятся из объема с образованием осадка [31].

По этой причине НЧ и микрообъекты CdS в водных растворах, в основном, получают с привлечением специальных стабилизаторов, матриц и темплатов.

Авторами статьи [19] представлена методика синтеза НЧ CdS в водных растворах с использованием полиэтиленimina в качестве стабилизатора. Размер наночастиц CdS составил менее 80 нм и зависел от концентрации стабилизирующего агента.

В работе [32] сообщалось о получении в водной среде наночастиц по типу ядро-оболочка: CdS:  $Mn^{2+}$  / ZnS и CdS:  $Mn^{2+}$  / CdS. В качестве стабилизатора был задействован поливинилпирролидон (ПВП). Золи частиц размером 4.5 нм являлись стабильными и монодисперсными, а также демонстрировали высокие флуоресцентные свойства.

В статье [3] представлен новый простой метод получения отдельных монодисперсных наночастиц CdS с контролируемым размером и устойчивых к окислению. Синтез проводился в воде. В качестве стабилизаторов были задействованы гидрофильные блок-сополимеры. Данные стабилизаторы состояли из сольватирующего поли-(этиленгликолевого)-блока и поли-(этилен-имин)-связывающего блока. Было установлено, что частицы имели кубическую структуру и являлись монодисперсными. Наночастицы CdS легко диспергировались в растворе в виде единичных образований и демонстрировали очень хорошую устойчивость к окислению в течение нескольких месяцев вследствие наличия стабилизатора.

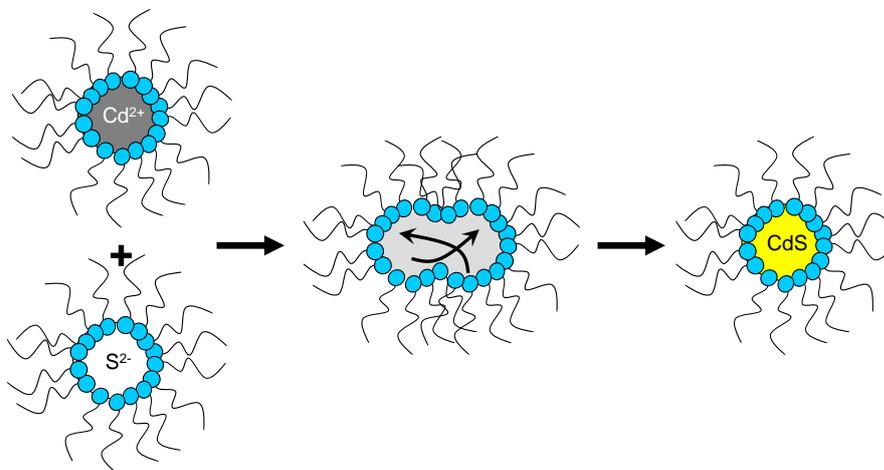
Авторами статьи [20] с помощью гидротермального метода с привлечением полиэтиленгликоля получены отдельные объекты, состоящие из нанокристаллов CdS. Полиэтиленгликоль выступал в качестве матричного координационного агента. Выращенные микрообъекты представляли собой микросферы CdS, каждая из которых являлась продуктом самосборки нанокристаллов CdS с последующей ориентированной агрегацией нанокристаллов вокруг комплексной сферической каркасной структуры полимера.

В работе [33] синтез НЧ CdS проводился с добавлением углеводородного геля. Гель выступал в качестве стабилизирующего агента и добавлялся непосредственно к исходным водным растворам. При этом отмечено, что подобная технология позволяла получать золи с более мелкими монодисперсными частицами CdS, чем в случае синтеза в водной среде.

Авторами работы [22] предложена методика получения квантовых точек CdS с высокой стабильностью. CdS был синтезирован в водной среде тиосульфатным способом. При этом синтез протекал в присутствии тиогликолевой кислоты, которая одновременно выступала в качестве катализатора и стабилизатора. Размер частиц

составлял 2.65-2.93 нм. В статье было отмечено, что дисперсная фаза в водных растворах оставалась постоянной в течение долгого времени, а также при облучении УФ светом.

**Мицеллярный синтез.** Отдельный интерес представляет использование обратных мицелл при получении стабильных золей НЧ проводниковых и полупроводников материалов. Основная идея заключается в применении обратных мицелл в качестве нанореакторов (рис. 2). Водные растворы исходных реагентов посредством инъекционной солубилизации вводятся в обратномицеллярную среду, где далее за счет интенсивного межмицеллярного обмена происходит химическое взаимодействие исходных реагентов с образованием и ростом НЧ. При этом рост НЧ происходит непосредственно в мицеллах, которые служат внешними ограничителями и препятствуют коагуляции частиц. В результате на выходе получают стабильные монодисперсные системы.



**Рис.2.** Схема синтеза наночастиц CdS в обратных мицеллах

При этом использование обратных мицелл в качестве нанореакторов имеет ряд особенностей:

- высокое содержание связанной воды и легкость его регулирования;
- высокие концентрации исходных реагентов;
- возможность использования реагентов с различной гидрофильностью;
- значительные локальные электростатические поля;
- низкие значения диэлектрической проницаемости;
- малые размеры, узкие функции распределения по размерам;
- динамический характер ассоциатов;
- легкость регулирования размера и формы;
- изменение кислотности среды.

В результате, применение обратных мицелл в качестве нанореакторов дает новые возможности и ряд преимуществ перед другими методами получения наночастиц, среди которых можно отметить:

- простоту и гарантированность успеха;
- высокое качество полученных органонолей: узкая функция распределения частиц по размерам;
- широкие возможности (сложный состав, полислоиность и т.д.);
- хорошую изученность мицеллярных систем.

На сегодняшний момент в ряду авторитетных журналов предложены методики получения и исследования стабильных органонолей НЧ Ag [34-36], Au, [37-39], TiO<sub>2</sub> [39-41] и ZnS [42]. Органоноли НЧ CdS здесь не являются исключением и также широко представлены в литературе [6, 8-11, 33, 43]. При этом, независимо от химической природы получаемого материала, методика выращивания агрегатов в обратномицеллярной среде включает следующие этапы:

1. приготовление водных растворов исходных реагентов;
2. солубилизацию водных растворов исходных реагентов в свежеприготовленные растворы поверхностно-активных веществ в слабополярном растворителе;
3. термостатирование приготовленных растворов микроэмульсий;
4. смешивание растворов микроэмульсий.

В работе [6] приведен классический пример получения НЧ CdS в обратных мицеллах. CdS получали в результате смешивания двух микроэмульсий, содержащих Cd<sup>2+</sup> и S<sup>2-</sup>, соответственно. Реакция протекала в четвертичной микроэмульсии «вода-в-масле», образованной катионным поверхностно-активным веществом бромидом цетилтриметиламмония (**СТАВ**), пентанолом, *n*-гексаном и водой.

В статье [10] стабильные органоноли НЧ CdS также получены при смешивании растворов микроэмульсий, содержащих ионы Cd<sup>2+</sup> и S<sup>2-</sup>. В качестве нанореакторов были задействованы обратные мицеллы: **Brij-30\*** / *n*-декан. Авторами отмечалась стабильность и монодисперсность полученных систем.

Следует сказать, что использование углеводов в качестве растворителей является вполне характерным для обратномицеллярного синтеза НЧ [6, 10, 35]. Углеводы, будучи неполярными растворителями с низкой диэлектрической проницаемостью среды, являются благоприятной средой для формирования обратных мицелл [31]. Кроме того, все молекулы ПАВ, будучи дифильными, в качестве гидрофобного фрагмента имеют длинную углеводородную цепь (рис. 3), поэтому, в некотором роде, ПАВ и углеводы можно считать гомологами. По этой причине ПАВ легко растворяются в подобных растворителях.

---

\* **Brij-30** – полиоксиэтиленовый эфир лауриловой кислоты (неиногенный ПАВ).

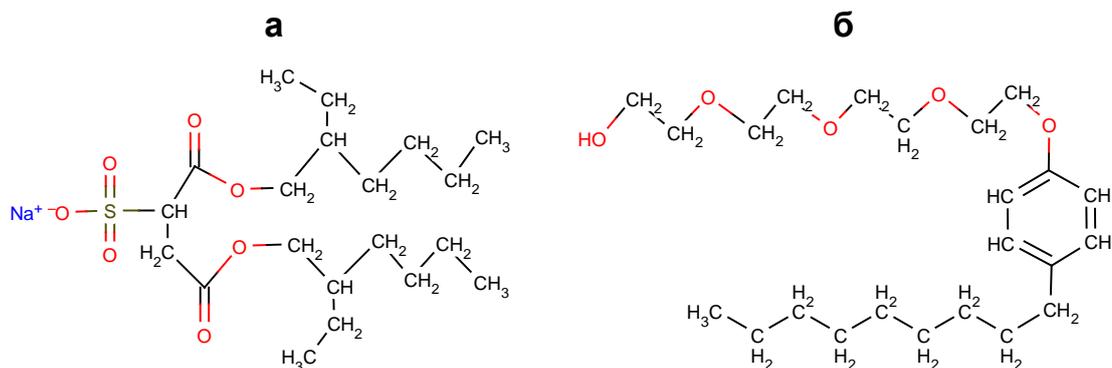


Рис. 3. Структурные формулы молекул АОТ\* (а) и Tergitol NP-4 (б)

Говоря о синтезе НЧ в обратных мицеллах, следует отметить самый сложный и ответственный этап, а именно: солубилизацию водных растворов в растворы ПАВ. Во многом успех мицеллярного синтеза НЧ зависит от грамотного введения водной фазы в раствор ПАВ.

Работа когезии воды значительно превышает работу когезии слабополярных углеводородов. Таким образом, энергия межмолекулярных взаимодействий, например, водородных связей, в воде гораздо выше, чем в углеводородах. По этой причине диспергировать (разорвать) большие порции воды в растворе ПАВ крайне сложно, а на практике водную фазу вводят небольшими порциями по каплям при интенсивном перемешивании [8, 10, 35].

Полученная таким образом гетерогенная система характеризуется следующими параметрами:

- соотношением равновесных молярных концентраций воды и ПАВ ( $w$ ):
- $$w = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{ПАВ}] \quad (1);$$
- солубилизационной емкостью ( $V_B/V_0$ ) – отношением объемов водной и органической фаз.

Данные параметры являются основными характеристиками мицеллярного синтеза и подбираются в каждом случае индивидуально. При выборе оптимальных значений  $V_B/V_0$  и  $w$  учитываются множество факторов: природа ПАВ, состав солубилизируемого раствора (концентрация, химическая природа растворимой соли), термодинамические условия предстоящего синтеза и т.д.

Согласно результатам литературного поиска значения  $V_B/V_0$ , как правило, варьируются в диапазоне от 1-2% [10], а  $w$  – 2.5 до 7 [6, 8, 9, 12].

Например, в работе [43] исследована возможность синтеза НЧ CdS в обратных мицеллах АОТ / *n*-гептан при разных значениях  $w$ . В реализуемых термодинамических условиях удалось получить стабильные органозоли наночастиц только при низких

---

\* АОТ – аэрозоль ОТ, бис-(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (иногенный ПАВ).

значениях  $w$  (до  $w = 5$ ). Согласно данным УФ-видимой спектроскопии рост частиц CdS в мицеллах имел место при значениях  $w$ : 2.5 и 5. При больших значениях  $w$  дисперсная система становилась нестабильной и подвергалась седиментационным процессам.

Следует также отметить, что, поскольку в исходные растворы микроэмульсий вводятся очень незначительные порции реагентов (1-2 %), производительность по мицеллярным синтезам гораздо ниже, чем в случае водных систем. Между тем, научную и практическую ценность в основном представляют системы с высокой численной концентрацией наночастиц, поэтому очень часто по завершении синтеза дополнительно проводят процедуру извлечения и концентрирования наночастиц, например, с помощью метода неводного электрофореза [10, 35].

Тем не менее, этот подход к извлечению наночастиц из реакционной смеси может быть реализован при наличии поверхностного заряда на выращенных НЧ, а, между тем, частицы CdS в целом электронейтральные. Поверхностный заряд на незаряженных частицах можно сформировать искусственно за счет мицеллярного окружения из молекул ионогенных ПАВ [31], например, молекул АОТ.

Авторами работы [10] было показано, что добавление АОТ к органозолям CdS Brij-30 / *n*-декан способствовало формированию поверхностного заряда на частицах CdS, что указывало на возможность применения метода неводного электрофореза для многократного концентрирования НЧ в органозолях. Приведена методика электрофоретического концентрирования НЧ CdS, и получены концентраты НЧ, в которых концентрация агрегатов возросла в 50 раз по сравнению с концентрацией в исходной смеси.

Как уже было отмечено ранее, размером мицеллярной матрицы можно варьировать для получения органозолей с частицами определенного размера. В частности, многие авторы отмечают, что размер частиц коррелирует с размером полярной полости обратных мицелл, который во многом зависит от концентрации ПАВ.

Так, в работе [9], в результате синтеза в обратномицеллярной среде получены композиты НЧ CdS / полимер. Мономер – метилметакрилат – был полимеризован поверх уже сформировавшихся НЧ CdS. При этом частицы CdS были получены в обратномицеллярной среде. В качестве ПАВ был использован АОТ. Агрегаты были однородными по размеру, их диаметр (20-80 нм) находился в зависимости от объема полярной полости мицелл АОТ.

Авторами статьи [11] на примере обратных мицелл СТАВ / *n*-гептан также была отмечена корреляция между объемом полости мицелл и размером частиц в органозолях.

Тем не менее, в указанных выше статьях лишь качественно продемонстрированы возможности обратных мицелл для создания золей с частицами заданного

размера. Для разработки полноценной методики получения таких материалов необходимо детально изучить кинетику образования и роста частиц CdS в обратных микроэмульсиях.

### 1.1.3. Кинетика роста наночастиц CdS в органозолях

*Механизмы роста.* На основе теории зародышеобразования разработано множество кинетических моделей по описанию процессов нуклеации частиц в различных средах, в том числе в обратных микроэмульсиях.

Одним из таких примеров является теория ЛаМера, в рамках которой нуклеацию частиц можно разделить на три этапа: стадию насыщения раствора, стадию гомогенного зарождения частиц и стадию дальнейшего роста за счет процессов диффузии. Следует отметить, что первая стадия является стандартной в классической теории образования зародышей и присутствует во многих кинетических моделях, поэтому её часто опускают при описании механизмов роста частиц [44].

Наряду с кинетической моделью ЛаМера известна концепция Туркевича о нуклеации частиц, согласно которой образование частиц описывается кинетической моделью, состоящей из: 1) индукционного периода, 2) резкого увеличения числа частиц в объеме, 3). линейного укрупнения размеров частиц [45]. Тем не менее, данную концепцию часто критикуют за отсутствие точных кинетических уравнений, описывающих процессы формирования зародышей и роста частиц [46].

В отличие от концепции Туркевича, двухстадийная модель Финке-Вацки обладает наиболее полной детализацией процессов нуклеации частиц. Данная кинетическая модель состоит из медленного, непрерывного процесса зародышеобразования, за которым следует быстрый, автокаталитический рост поверхности частиц. Например, для наночастиц серебра данный механизм выглядит следующим образом:



Следует отметить, что здесь, в отличие от модели ЛаМера, рост частиц осуществляется не за счет диффузионных процессов, а за счет контролируемого роста поверхности частиц в результате автокаталитической реакции на поверхности этих частиц [47].

К сожалению, представленные выше механизмы разработаны для описания процессов роста наночастиц и кластеров переходных и благородных металлов в различных средах [47-49]. Что касается частиц CdS, то на данный момент в литературе нет четкого описания механизмов их роста.

Некоторые исследователи полагают, что механизмы роста частиц CdS и CdTe во многом должны совпадать с описанием динамики роста частиц CdSe в аналогичной среде.

Согласно литературным данным, динамика роста частиц CdSe в обратных микроэмульсиях описывается двухстадийным механизмом, противоположному модели Финке-Вацки: быстрый процесс формирования зародышей сопровождается медленным автокаталитическим ростом наночастиц [46, 50]. Тем не менее, на данный момент в литературе не представлены убедительные доказательства возможности реализации аналогичного механизма на наночастицах CdS в обратных микроэмульсиях.

**Рост частиц при различных условиях.** Следует отметить, что на рост наночастиц в обратных микроэмульсиях влияет множество факторов: солюбилизационная емкость, концентрация исходных реагентов, термодинамические условия, тип органического растворителя, тип ПАВ и т.д.

В работе [24] исследовались процессы роста наночастиц CdS в обратных мицеллах **Triton X-100\*** в циклогексане. Авторами было установлено, что рост начальной концентрации ионов  $Cd^{2+}$ , а также солюбилизационной емкости, способствует увеличению размеров конечных частиц.

В статье [50] на примере кинетики роста нанокристаллов CdSe в обратных микроэмульсиях АОТ было установлено, что увеличение солюбилизационной емкости в обратных мицеллах АОТ приводит к повышению размеров конечных наночастиц CdSe.

Авторами статьи [51] исследована кинетика роста наночастиц AgI, образующихся в растворах обратных мицелл АОТ в *n*-гексане, *n*-октане, *n*-декане и *n*-додекане. Было установлено, что в небольших мицеллах скорость роста наночастиц не зависела от типа органического растворителя, тогда как в больших мицеллах скорость роста частиц возрастала с увлечением длины углеводородного скелета.

**Методы характеристики.** На данный момент существуют различные инструментальные методы исследования процессов образования и роста наночастиц в обратных мицеллах. Классическими методами характеристики являются: спектрофотометрия, просвечивающая электронная микроскопия, метод статического светорассеяния, а также фотон-корреляционная спектроскопия [24, 52, 53].

Следует отметить, что метод флуоресцентной спектроскопии, который активно применяется при исследовании роста частиц в водных растворах [54], практически не используется в работе с органозолями, поскольку наличие развитого адсорбционного слоя молекул ПАВ делает невозможным снятие спектров люминесценции органозолей наночастиц.

---

\* **Triton X-100** – оксиэтилированный изононилфенол, средняя степень оксиэтилирования 9.5

**Кинетические параметры.** Результаты литературного поиска показали отсутствие значений эффективных констант скорости, а также энергий активации, соответствующих процессам роста наночастиц CdS в обратных мицеллах.

Помимо отсутствия кинетической модели, проблемы в оценке констант скорости и энергий активации для реакций образования и роста НЧ CdS в обратномицеллярной среде обусловлены сложностью кинетических исследований в органозолях. Существуют следующие проблемы:

- механизмы некоторых реакций образования CdS до сих пор не установлены, например, тиомочевинный способ получения CdS [55];
- обратные мицеллы устойчивы в узком температурном диапазоне, что препятствует корректной оценке кинетических параметров: эффективных констант скорости и энергии активации;
- в обратных микроэмульсиях молекулы ПАВ, сорбируясь на поверхности НЧ, формируют развитый адсорбционный слой, который препятствует корректной оценке диаметра частиц в органозолях с помощью ФКС и ПЭМ [10, 35].

Кроме того, обратные мицеллы – это сложные гетерогенные системы, уязвимые к резким изменениям экспериментальных условий. Следовательно, для этих систем нельзя использовать резкое охлаждение микроэмульсии для замораживания химического процесса, а необходимо искать специальные вещества-ингибиторы для обратномицеллярных систем.

В поисках эффективных способов ингибирования следует вспомнить о тиомочевинных сульфидизаторах и их гидролитических свойствах (см. п. 1.1.1). Например, тиомочевина гидролизует в сильнощелочной среде [29], тогда как в нейтральных и кислых растворах реакция гидролиза практически не идет. Таким образом, тиомочевинный синтез CdS в водно-аммиачных растворах можно прервать резким разбавлением реакционной смеси до нейтральных значений pH.

Что касается синтеза в обратных мицеллах, то здесь мы не можем резко вводить большие порции воды в реакционную смесь, однако на значение pH среды в этих гетерогенных системах влияет множество факторов, одним из которых, является ионогенная природа ПАВ. Тем не менее, на данный момент такой способ ингибирования в литературе не представлен.

#### **1.1.4. Закономерности формирования пленок CdS**

**Высокотемпературные способы получения.** На данный момент в литературе представлено множество научных работ, посвященных высокотемпературным способам получения.

В работе [13] описана методика получения пленки CdS с использованием технологии трафаретной печати. В качестве подложки выступало обычное стекло. Идея

данного метода заключалась в равномерном нанесении суспензии из частиц и микрообъектов CdS на поверхность подложки. При этом своеобразные чернила готовили в несколько этапов:

1. проводили синтез CdS, используя классический «сульфидный» способ получения в растворе этанола (реакция протекала в автоклаве при 433К в течение 12 часов);
2. CdS извлекали из реакционной смеси посредством центрифугирования, затем полученный седиментат многократно промывали этанолом и водой и высушивали в автоклаве при 343К в течение 12 часов;
3. полученный порошок CdS суспензировали путем добавления полидиметилсилоксана.

Авторами работы отмечалась высокая износостойкость и стабильность полученных систем. Толщина пленок составляла ~20 мкм. Поверхность состояла из зерен микронных размеров неправильной формы.

В статье [56] представлен способ получения пленок CdS путем химического осаждения из газовой фазы. В качестве подложки выступала поверхность кремния. Осаждение пленки проводили при температуре 993К, при этом поверхность подложки нагревалась до 923К. Для того, чтобы осажденная пленка CdS была устойчивой и не взаимодействовала с материалом подложки, поверхность кремния предварительно модифицировали посредством метода химического замещения атомов кремния. В результате топохимического превращения:



на поверхности подложки образовывалась пленка SiC толщиной ~100 нм, на которой в дальнейшем и осуществлялось наращивание пленки CdS. Авторами было отмечено, что данная технология позволяла выращивать эпитаксиальный слой CdS толщиной 300 нм. С помощью рамановской спектроскопии, микроэлементного анализа, а также эллипсометрических и электронографических исследований было показано высокое структурное совершенство слоя CdS и отсутствие поликристаллической фазы.

Следует отметить, что получение эпитаксиальных пленок CdS методом CVD является сложной, труднореализуемой задачей. В работе [56] упоминалось, что классическая технология выращивания пленок на кремнии методом CVD очень часто приводит к формированию пленок с поликристаллической структурой.

Для получения пленок с определенной структурой используются другие технологии, например, метод пиролиза.

Авторами статьи [57] приведена методика получения пленок CdS с помощью пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений  $[\text{Cd}(\text{thio})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2]$ . Реакционную смесь наносили распылением через пневматиче-

скую форсунку на нагретые поверхности ситалла и кварца КУ-1. Далее в результате термического разложения тиомочевинных координационных соединений на поверхности подложек наблюдали наращивание слоя CdS. В работе показано, что температура термического разложения влияла на кристаллическую структуру полученных пленок CdS. Разложение при  $T = 623-693\text{K}$  приводило к формированию пленок CdS со структурой сфалерита, тогда как синтез при  $693-773\text{K}$  позволял получать пленки вюрцитной структуры. Тем не менее, авторами работы также отмечалось, что, несмотря на структурные сходства, сфалеритные пленки CdS, полученные при разных температурах, имели разную морфологию: толщину, размер зерен и т.п.

В работе [58] также сообщалось о получении пленок CdS на стеклянной подложке с помощью простой технологии пиролиза. В процессе работы температуры подложки варьировались от 523 до 623K, а также были оптимизированы концентрации исходных растворов  $\text{Cd}^{2+}$  и тиомочевины. Рентгенограммы и морфологические исследования тонких пленок CdS показали, что пленки имели кристаллическую природу с гексагональной кристаллической структурой. При этом размер зерен в зависимости от температуры осаждения варьировался от 250 до 350 нм.

Методы, представленные выше, являются высокотемпературными и сложными в экспериментальной реализации [13, 56, 57]. Поскольку осаждение пленки CdS осуществляется в высокотемпературном режиме, выбор материала подложки ограничен: дешевые полимерные материалы (например, полистирол) имеют низкую точку плавления и не могут быть использованы в этих подходах. Конечно, высокие температуры обеспечивают быструю динамику роста частиц и объектов CdS на поверхности, однако процессы нуклеации в этих методах протекают бесконтрольно или являются слабоуправляемыми.

**Метод химического осаждения из растворов.** По этим причинам на данный момент для выращивания пленок CdS широко используется другой способ – метод химического осаждения из растворов. Получение пленок из НЧ путем их осаждения из растворов при низкой температуре является привлекательным и экономичным решением, например, при производстве тонкопленочных солнечных элементов [59, 60].

Авторами работы [23] сообщалось о получении композитной пленки CdS:CuS методом CBD. В качестве подложки было задействовано обычное стекло. Тиосульфатный синтез CdS и CuS проводили в кислой среде при комнатной температуре. Осажденные тонкие пленки являлись поликристаллическими с гексагональной структурой и средним размером кристаллитов 23 нм.

В работе [30] пленки CdS получены методом CBD на стеклянной подложке, покрытой пленкой оксида олова, легированной фтором (FTO-стекле). CdS синтезировали тиомочевинным способом в водно-аммиачной среде ( $\text{pH} = 11$ ) при 353K.

Морфология поверхности пленки демонстрировала губчатую агломерированную хлопьевидную морфологию. Согласно данным РФА пленки имели кристаллическую структуру кубической модификации.

В статье [14] методом CBD получены тонкие пленки CdS на кремниевой подложке. Осаждение проводилось при  $T = 294$  и  $325$  К. С помощью метода рентгеновской дифракции было установлено, что пленки состояли из частиц-нанокристаллов, и 80 % частиц имели размер  $5 \pm 1$  нм. Некоторые нанокристаллы имели структуру вюрцита, а другие – сфалерита.

Таким образом, данный подход позволяет получать чистые и композитные пленки CdS с разной структурой и морфологией. В перспективе он мог бы стать хорошим инструментом конструирования поверхностей с определенной нанотекстурой при создании материалов с определенными физико-химическими свойствами, например, смачиванием. Тем не менее, на сегодня существуют некоторые проблемы, препятствующие реализации этой идеи.

*Проблема 1.* В процессе гидрохимического осаждения частиц на пористую, рельефную поверхности очень сложно добиться равномерного распределения частиц на поверхности подложки.

Например, в работе [15] сообщалось о получении композитного материала путем осаждения наночастиц CdS на поверхности углеродных нанотрубок (УНТ) из водного раствора. В работе отмечалось, что независимо от температурного режима и продолжительности синтеза частицы CdS неравномерно размещались на поверхности УНТ.

В качестве решения данной проблемы предлагается технология наращивания пленок CdS путем химического осаждения из тонких слоев реакционной смеси. Например, в статье [59] методом CBD были выращены нанокристаллические пленки CdS на FTO-стекле. Авторами впервые описана технология нанесения жидкого покрытия (в качестве жидкости выступала реакционная смесь) с помощью керамического стержня. Такая техника позволяла равномерно и эффективно наносить реакционную смесь на крупные подложки ( $152 \cdot 152$  мм). В результате были выращены сплошные пленки CdS. Средняя толщина пленок CdS варьировалась от 70 до 230 нм.

*Проблема 2.* Взаимное влияние процессов поверхностной и объемной нуклеаций.

Как уже говорилось ранее (см. п. 1.1.2), в отсутствие стабилизаторов результатом синтеза НЧ CdS в водных средах является выпадение осадка, состоящего из отдельных микрообъектов неправильной формы. Эти объекты, сорбируясь на поверхность подложки, могут существенно исказить рельеф и морфологию пленки.

Один из способов решения этой проблемы уже описан в литературе и заключался в расположении подложки непосредственно над реактором. При этом поверхность подложки смачивалась раствором реакционной смеси [18].

*Проблема 3.* На сегодняшний день нет единого мнения о влиянии природы материала подложки на поверхностную нуклеацию частиц.

Результаты литературного поиска качественно показывают, что синтез пленок CdS при одинаковых условиях на разных подложках приводит к системам с разной морфологией и физико-химическими свойствами. Например, в работах [18, 30] в результате тиомочевинного синтеза в водно-аммиачной среде методом гидрокхимического осаждения были получены пленки CdS на FTO-стекле и обычном стекле. При этом морфология и смачиваемость образцов существенно отличались. Тем не менее, на данный момент нет четкого механизма, связывающего природу материала подложки с динамикой роста частиц на поверхности.

Таким образом, среди представленных методов получения пленок CdS метод CBD является наиболее перспективным и при устранении выше указанных ограничений может быть использован для создания материалов с заданной морфологией и свойствами.

## 1.2. Смачиваемость пленок из наночастиц

Одним из основных физико-химических свойств пленок является смачиваемость их поверхностей. Во многих литературных источниках уже отмечалось, что покрытия из НЧ CdS и других полупроводниковых материалов с различной смачиваемостью нашли широкое применение в солнечной энергетике [18, 23, 60, 61], экологии и фотокатализе [13, 62].

Данный раздел посвящен основным вариантам смачивания поверхности пленок из НЧ, а также математическим подходам по описанию равновесной термодинамики этих поверхностных процессов.

Прежде чем перейти непосредственно к описанию смачиваемости различных поверхностей, необходимо рассмотреть основные понятия теории смачивания, а также общие классификации твердых поверхностей.

**Смачиваемость и смачивание твердой поверхности.** *Смачиваемость* – это свойство поверхности материала, основанное на явлении смачивания. Данное свойство отражает:

- морфологию и структуру поверхности материала, например, наличие пор;
- химическую природу материала поверхности;
- характер сил межфазного взаимодействия на поверхности материала.

Таким образом, исследование смачиваемости поверхности материалов, в том числе и пленок из НЧ, позволяет получить исчерпывающую информацию о поверхностных явлениях и свойствах поверхности в целом.

*Смачивание твердой поверхности* – это явление, возникающее на границе межфазного раздела твердое тело – жидкость, заключающееся в частичном или полном растекании жидкости по твердой поверхности материала [63].

Хотя термины смачиваемость и смачивание неэквивалентны друг другу, в научной литературе, в особенности в зарубежных источниках, эти понятия не различают и используют наравне друг с другом [64, 65]. Далее в данной работе мы, следуя общей терминологии, также будем считать эти понятия эквивалентными.

**Контактный и краевой углы смачивания.** Основной характеристикой смачивания является значение контактного угла. При высаживании капли на твердую поверхность имеет место трехфазная система: газ (**г**) – жидкость (**ж**) – твердое тело (**тв**). Угол, заключенный между твердой поверхностью и касательной, проведенной через точку трехфазного контакта называют *контактным углом смачивания* ( $\theta,^\circ$ ). При этом в качестве искомого значения выбирают значения угла, отсчитанного в сторону жидкой фазы.

В зависимости от постоянства во времени значений контактного угла судят о наличии равновесного или неравновесного состояния капли на поверхности твердого тела:

- если значение  $\theta \neq \text{const}$ , то речь идет о неравновесном состоянии капли;
- если значение  $\theta = \text{const}$ , то система находится в состоянии термодинамического равновесия, а контактный угол смачивания называют *краевым углом смачивания*.

Как правило, при исследовании смачиваемости материала речь идет об изучении термодинамики равновесных поверхностных процессов [23, 30, 60, 64, 66]. Поэтому в русскоязычной литературе понятие контактного угла практически не используется, тогда как в зарубежных работах используют только термин «Contact angle», предполагая, что капля, высаженная на твердую поверхность, находится в состоянии термодинамического равновесия [64, 65].

Говоря о равновесном состоянии капли, стоит также отметить, что помимо постоянного значения угла смачивания о наличии состояния равновесия можно судить по следующим параметрам:

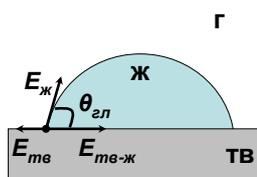
- $h_{\text{кап}}$  – высота капли, мм;
- $d_{\text{кап}}$  – диаметр основания капли, мм;
- $S_{\text{кап}}$  – площадь основания капли, мм<sup>2</sup>;
- $V_{\text{кап}}$  – объем капли, мкл.

Постоянство во времени всех 4 параметров свидетельствует о равновесном состоянии капли. Кроме того, динамику их изменения также используют при исследовании поверхностных процессов: испарения, капиллярных явлений, растекания, а также флотационных явлений, как это показано в работе [67].

Говоря о  $V_{\text{кап}}$ , необходимо помнить о гравитационном факторе. Высаживание очень больших «тяжелых» капель может приводить к прогибу твердой поверхности и искажать значение краевого угла [63]. С другой стороны, высаживание капель очень маленького объема может способствовать дополнительному «стягиванию» капли в случае, если поверхностное натяжение капли  $\gg$  работы адгезии (*определения параметров приведены далее*). Это также приводит к искажению значения краевого угла [31]. По этой причине исследователи для каждой пары «растворитель-подложка» предварительно изучают влияние  $V_{\text{кап}}$  на значение  $\theta$  и далее работают при фиксированном *безопасном* значении  $V_{\text{кап}}$  [68].

**Энергетические параметры смачивания.** Поверхностные явления на каждой из границ межфазного раздела: твердое тело – газ (ТВ–Г), жидкость – газ (Ж–Г), твердое тело – жидкость (ТВ–Ж), вносят свой вклад в равновесное состояние системы и характеризуются своими энергетическими параметрами (рис. 4):

- граница **тв–г** характеризуется удельной свободной поверхностной энергией, соответствующей границе раздела (или УСПЭ твердой поверхности):  $E_{тв}$ , мН/м (мДж/м<sup>2</sup>);
- граница **тв–ж** характеризуется удельной свободной поверхностной энергией, соответствующей границе раздела (или энергией межфазного натяжения на границе **тв–ж**):  $E_{тв-ж}$ , мН/м (мДж/м<sup>2</sup>);
- граница **ж–г** характеризуется удельной свободной поверхностной энергией, соответствующей границе раздела (или поверхностным натяжением жидкости):  $E_{ж}$ , мН/м (мДж/м<sup>2</sup>).



**Рис. 4.** Схема смачивания на гладкой химически однородной твердой поверхности (на воздухе), где  $E_{тв}$  – УСПЭ твердой поверхности,  $E_{ж}$  – поверхностное натяжение жидкости,  $E_{тв-ж}$  – энергия межфазного натяжения на границе раздела фаз: **тв–ж**

Поскольку межфазные взаимодействия на границах раздела: **тв–г** и **ж–г**, выражены очень слабо, то значения  $E_{тв}$  и  $E_{ж}$  во многом отражают химическую природу твердой поверхности и жидкости, соответственно. Эти значения при фиксированных термодинамических условиях практически не меняются и с хорошей точностью определены для некоторых растворителей и твердых поверхностей [60, 69-71].

Следует также отметить, что энергетическое описание смачивания твердых поверхностей реализуется с применением таких понятий, как работа адгезии и работа когезии.

*Работа адгезии* ( $W_a$ , мН/м или мДж/м<sup>2</sup>) – это энергия, затраченная на разрыв межфазного поверхностного слоя и отнесенная к единице площади поверхности [31]. В результате разрыва слоя затрачивается работа на формирование двух новых поверхностей: **ж–г** и **тв–г**. С другой стороны, затраченная энергия частично компенсируется за счет исчезновения межфазной области: **тв–ж**. Таким образом,  $W_a$  равна:

$$W_a = E_{ж} + E_{тв} - E_{тв-ж} \quad (5).$$

Заметим, что соотношение (5) для расчета  $W_a$  (или уравнение Дюпре) на практике используется крайне редко, поскольку требует значений энергии всех трех межфазных областей.

*Работа когезии* ( $W_c$ , мН/м или мДж/м<sup>2</sup>) – это энергия, затраченная на разрыв однородной объемной фазы и отнесенная к единице площади поверхности [31]. Поскольку в результате разрыва образуются две энергетически эквивалентные поверхности **ж–г**, то  $W_c$  равна удвоенному значению энергии  $E_{ж}$ :

$$W_c = 2 \cdot E_{\text{ж}} \quad (6).$$

В свою очередь, разность между  $W_a$  и  $W_c$  называют *коэффициентом растекания жидкости* ( $W_a - W_c$ ) [31].

**Классификации смачиваемых поверхностей.** На данный момент в теории смачивания существует несколько классификаций твердых подложек. Поверхности твердых тел ранжируют по нескольким факторам.

1. *Классификация по смачиваемости водой.* В зависимости от значений краевого угла для воды выделяют несколько типов систем.

- Гидрофильные поверхности ( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ). К гидрофильным материалам относят: металлические поверхности, покрытые окисной пленкой, кальцит, стекло, кварц, большинство силикатов и окисленных минералов, галогениды щелочных металлов, теллуриды и сульфиды металлов [60, 61, 63, 70, 72].
- Гидрофобные поверхности ( $90^\circ < \theta < 150^\circ$ ). Примерами таких систем являются парафины, уголь, сера, тефлон и ПТО-стекло [60, 63, 70].
- Супергидрофобные поверхности ( $150^\circ < \theta < 180^\circ$ ). Согласно источнику [31] создать поверхность с супергидрофобными свойствами, варьируя только химическую природу материала подложки, практически невозможно. Необходимо создание поверхностей с развитой микро- или нанотекстурой [65, 73-75], поэтому классическими примерами супергидрофобных материалов являются системы со сложной морфологией рельефа, сконструированной из гидрофильного или гидрофобного материалов: поливинилиденфторида, полиметилметакрилата, полиуретан-акрилата, ZnO и т.д. [67, 76-79].

Что касается пленок из наночастиц CdS, то на сегодня получены образцы с гидрофильными, гидрофобными и супергидрофобными свойствами [13, 18, 23, 30, 60, 66].

Помимо смачиваемости полярными растворителями, в частности, водой, подложки также классифицируют по их способности к смачиванию неполярными жидкостями (например, маслами) [63].

2. *Классификация по смачиваемости маслами.* В зависимости от значений краевого угла для масел твердые поверхности делят на две большие группы.

- Олеофобные системы ( $\theta > 90^\circ$ ). Примерами таких материалов являются: кальцит, кварц, галогениды щелочных металлов, большинство силикатов и окисленных минералов [63, 80].
- Олеофильные системы ( $\theta < 90^\circ$ ). Такой смачиваемостью обладают: графит, уголь, а также сера [63].

На подобии супергидрофобности в представленной классификации отдельно выделяют суперолеофильные поверхности, у которых краевой угол смачивания близок к

нулевому значению. Такими свойствами обладает, например, высокорельефная поверхность поливинилденфторида, для которой угол смачивания составляет менее  $1^\circ$  [77].

Что касается материалов на основе CdS, то здесь, как и в случае поливинилденфторида, возможно получить суперолеофильные системы. В частности, в статье [13] описана методика создания высокорельефных суперолеофильных пленок CdS методом печатного нанесения.

Как уже было сказано ранее, смачиваемость и поверхностные явления во многом обусловлены химической природой материала твердой подложки и, в частности, УСПЭ твердой поверхности. По этой причине поверхности подложек также классифицируют по значениям  $E_{ТВ}$  [63].

3. *Классификация по УСПЭ твердой поверхности.* В зависимости от значения  $E_{ТВ}$  выделяют два вида поверхностей.

- Высокоэнергетические поверхности ( $E_{ТВ} > 100$  мДж/м<sup>2</sup>). Примерами таких систем являются: металлические поверхности, поверхности оксидов металлов, графита, алмаза и т.д. [63, 69, 81].
- Низкоэнергетические поверхности ( $E_{ТВ} < 100$  мДж/м<sup>2</sup>). К таким подложкам можно отнести различные полимерные покрытия (полистирольные, полиимидные, тефлоновые подложки), а также стекло, модифицированное тонкой пленкой оксида индия-олова (ИО-стекло) [60, 63, 70].

К сожалению, применение этой классификации очень ограничено, поскольку подавляющее большинство подходов оценки  $E_{ТВ}$  может быть использовано только для описания гладких химически однородных поверхностей, а получить подобные системы для многих материалов, в том числе CdS, представляет сложную техническую задачу.

Материал, представленный в этом пункте, справедлив абсолютно для всех поверхностей. Тем не менее, говоря о классификации твердых поверхностей, следует также упомянуть о разделении систем в зависимости от шероховатости и химической однородности твердого материала на: гладкие и шероховатые поверхности, а также химически однородные и химически неоднородные поверхности, соответственно. Подобные виды поверхностей существенно отличаются друг от друга и требуют привлечения разных математических моделей для описания процессов смачивания, поэтому далее эти системы будут рассмотрены более подробно в п. 1.2.1-1.2.2.

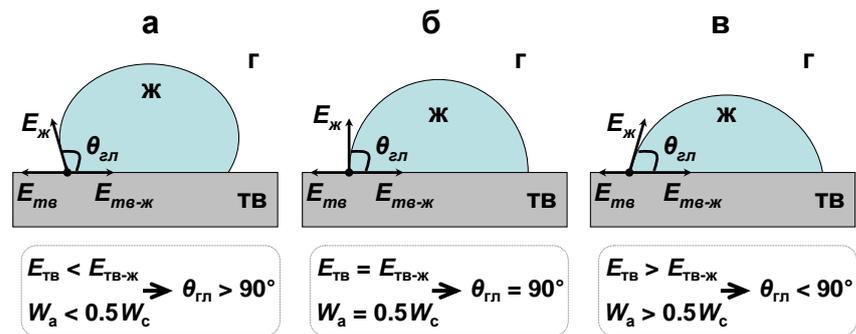
### 1.2.1. Гладкие химически однородные поверхности

Гладкая химически однородная поверхность – это плоская поверхность гомогенного состава с нулевой шероховатостью.\* Данные поверхности являются наиболее простыми и были исследованы одними из первых на предмет смачивания [82].

В 1805 г. ученым Томасом Юнгом было исследовано смачивание на плоской твердой поверхности [82]. В своей работе он отмечал, что в качестве объекта исследования рассматривается идеальная поверхность. Такая поверхность является гладкой химически однородной и инертной по отношению к прикапываемой жидкости. В результате этой работы было выведено соотношение, связывающее энергии границ межфазного раздела, с одной стороны, и угол смачивания ( $\theta_{\text{гл}}$ ) – с другой:

$$E_{\text{ТВ}} = E_{\text{ТВ-Ж}} + E_{\text{ж}} \cdot \cos\theta_{\text{гл}} \quad (7).$$

Соотношение (7) (или уравнение Юнга) характеризует равновесное состояние капли на гладкой химически однородной поверхности, где  $\theta_{\text{гл}}$  – это краевой угол смачивания на гладкой химически однородной поверхности, который также называют *равновесным краевым углом смачивания* [63].



**Рис. 5.** Состояния несмачивания (**а**), безразличного смачивания (**б**) и ограниченного смачивания (**в**) на гладкой химически однородной твердой поверхности (на воздухе), где  $E_{\text{ТВ}}$  – УСПЭ твердой поверхности,  $E_{\text{ж}}$  – поверхностное натяжение жидкости,  $E_{\text{ТВ-Ж}}$  – энергия межфазного натяжения на границе раздела фаз: ТВ-Ж,  $W_{\text{а}}$  – работа адгезии,  $W_{\text{с}}$  – работа когезии

Анализ уравнения Юнга дает более глубокое понимание явления смачивания с точки зрения энергетики межфазных взаимодействий [31, 63].

- Если  $E_{\text{ТВ}} < E_{\text{ТВ-Ж}}$ , тогда  $\theta_{\text{гл}} > 90^\circ$ . Такое состояние называют несмачиванием (плохим смачиванием) поверхности (рис. 5 а).
- $E_{\text{ТВ}} = E_{\text{ТВ-Ж}}$ , тогда  $\theta_{\text{гл}} = 90^\circ$ . Такое состояние называют безразличным смачиванием поверхности (рис. 5 б).

\* Шероховатость поверхности – это средняя высота выступов и впадин поверхности твердой подложки.

- Если  $E_{ТВ} > E_{ТВ-Ж}$ , тогда  $\theta_{гд} < 90^\circ$ . Такое состояние называют (ограниченным) смачиванием поверхности (рис. 5 в).

Таким образом, уравнение (7) дает возможность предсказывать значения равновесных углов на гладких химически однородных поверхностях, используя значения удельных свободных поверхностных энергий двухфазных областей. Тем не менее, как и в случае уравнения Дюпре (5), повсеместному применению такого подхода препятствует отсутствие справочных значений энергетических параметров  $E_{ТВ}$  и  $E_{ТВ-Ж}$ .

По этой причине данный алгоритм оценки был усовершенствован посредством привлечения таких энергетических параметров как:  $W_a$ ,  $W_c$ , а также  $W_a-W_c$ . В результате совмещения уравнения Юнга (7) и уравнения Дюпре (5) было выведено соотношение (8), которые непосредственно связывает воедино работу адгезии, поверхностное натяжение и значения равновесного краевого угла:

$$W_a = E_{ж} (1 + \cos\theta_{гд}) \quad (8).$$

Данное уравнение называется уравнением Дюпре-Юнга и позволяет дать качественное описание смачиваемости гладкой химической однородной поверхности без привлечения значений  $E_{ТВ}$  и  $E_{ТВ-Ж}$ . Согласно этому уравнению уменьшение  $W_a$  способствует уменьшению смачиваемости поверхности материала (т.е.  $\theta_{гд}$  снижается) и наоборот [31, 63].

При этом конечное, равновесное состояние смачивания рассматривается как результат конкурирующих когезионных и адгезионных процессов, протекающих на поверхности твердого тела. При высаживании капли на твердую поверхность когезионные силы (силы поверхностного натяжения), стремясь уменьшить площадь межфазного контакта **ТВ-Ж**, работают на «стягивание» капли в полусферы. С другой стороны, адгезионные силы (силы на границе раздела **ТВ-Ж**) способствуют увеличению площади межфазного контакта за счет растекания капли на твердой поверхности [31].

В результате такого подхода, на основании уравнений (6) и (8) в терминах  $W_a$ , и  $W_c$  были сформулированы следующие критерии смачиваемости твердой поверхности [31]:

- если  $W_a < 0.5 W_c$ , тогда  $\theta_{гд} > 90^\circ$  – это состояние несмачивания твердой поверхности (рис. 5 а);
- если  $W_a = 0.5 W_c$ , тогда  $\theta_{гд} = 90^\circ$  – это состояние безразличного смачивания твердой поверхности (рис. 5 б);
- если  $W_a > 0.5 W_c$ , тогда  $\theta_{гд} < 90^\circ$  – это состояние смачивания твердой поверхности (рис. 5 в).

Отметим, что при рассмотрении и уравнения Юнга (7), и уравнения Дюпре-Юнга (8) остались неохваченными варианты с экстремальными значениями равновесного краевого угла:  $0^\circ$  и  $180^\circ$ .

Значение  $\theta_{\text{гл}} = 180^\circ$  указывает о нулевой адгезии жидкости к поверхности твердого тела ( $W_a = 0 \text{ Дж/м}^2$ ), что невозможно для систем с наличием межфазного контакта **тв-ж**. Таких систем в природе не существует.

Что касается систем с  $\theta_{\text{гл}} = 0^\circ$ , то здесь в результате равенства  $W_a = W_c$  наблюдается неограниченное растекание жидкости на поверхности твердого тела. Данный сценарий вполне реализуем, например, при высаживании капель растворов ПАВ на твердую поверхность [31].

В заключение этого пункта хотелось бы ещё раз отметить, что представленные уравнения Юнга, Дюпре-Юнга, а также критерии смачивания разработаны и применимы исключительно к гладким химическим однородным поверхностям. Появление шероховатости или неоднородности твердой поверхности могут существенно влиять на смачиваемость материала, что будет качественно показано в следующем пункте при рассмотрении гистерезиса смачивания (см. п. 1.2.2).

Между тем, для многих материалов, в том числе пленок CdS, подобные значения в литературе отсутствуют, что препятствует всестороннему исследованию смачиваемости этих материалов. При этом получить абсолютно гладкие химически однородные поверхности для этих материалов представляет сложную техническую задачу. Так в работе [83] было показано, что после самой тщательной шлифовки поверхностей металлов и сплавов (Al, бронзы, стали, чугуна) не удалось получить абсолютно гладкие поверхности этих материалов.

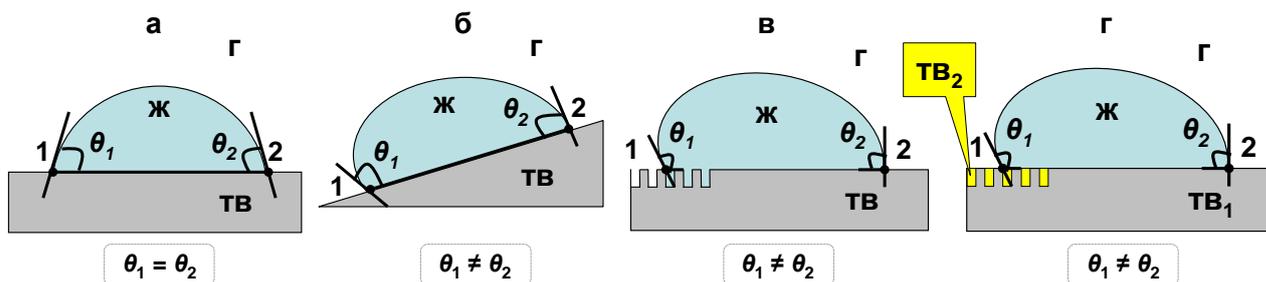
Что касается пленок CdS, то классические методы: CVD, CBD и пиролиза, – не позволяют получить абсолютно гладкую химически однородную поверхность. Хотя некоторыми исследователями уже предпринимались отдельные попытки по созданию такой системы CdS. Например, в работах [18, 60] сообщалось об успешном получении подобных систем, и даже были озвучены конкретные значения  $\theta_{\text{гл}} = 26.6^\circ$  [60] и  $25^\circ$  [18] для CdS. Тем не менее, далее авторами были приведены данные сканирующей электронной микроскопии и атомно-силовой микроскопии (АСМ), из которых следовало, что полученные образцы имели шероховатую поверхность.

Кроме того, информация, представленная в исследованиях [18, 60], не согласуется с другими литературными данными. Так, в статье [84] исследовалась смачиваемость шероховатой поверхности, сконструированной из отдельных гранул-микросфер CdS. Было установлено, что в условиях гомогенного смачивания значение краевого угла для воды на этом образце составляет  $25^\circ$ . Подобный результат невозможен (при расчете, что  $\theta_{\text{гл}} = 25\text{-}26.6^\circ$ ), поскольку, согласно теории Вентцеля [85], в условиях гомогенного смачивания для сильно гидрофильного материала даже небольшое увеличение шероховатости поверхности приводит к резкому снижению наблюдаемого угла смачивания. Стоит также отметить работу [30], в которой сообщалось о получении шероховатых

гидрофильных пленок CdS с краевым углом  $67^\circ$ , что также противоречит указанным значениям  $\theta_{\text{гл}}$ .

### 1.2.2. Шероховатые и химически неоднородные поверхности

**Гистерезис смачивания твердых поверхностей.** Как было сказано ранее, значение краевого угла на гладкой химически однородной поверхности подчиняется уравнению Юнга (7). При высаживании капли на подобную поверхность, как показано на рис. 6 а, имеются две эквивалентные точки трехфазного контакта – 1 и 2. Для одной высаженной капли измеряются сразу два значения краевого угла:  $\theta_1$  и  $\theta_2$  (причем  $\theta_1 \approx \theta_2$ ), которые затем усредняются [30, 61, 63, 68].



**Рис. 6.** Схемы смачивания на горизонтальной гладкой химически однородной поверхности (а), на наклонной гладкой химически однородной поверхности (б); на горизонтальной шероховатой химически однородной поверхности (в); на горизонтальной гладкой химически неоднородной поверхности (г)

Тем не менее, на практике при высаживании капель на реальные поверхности очень часто точки 1 и 2 неэквивалентны в силу неоднородности поверхности [70]. В этом случае углы  $\theta_1$  и  $\theta_2$  не равны друг другу и отличаются от равновесного значения угла смачивания. Большее значение  $\theta_1$  называют *углом натекания* ( $\theta_{\text{нат}}, ^\circ$ ), меньшее  $\theta_2$  – *углом оттекания* ( $\theta_{\text{от}}, ^\circ$ ). Разницу значений между наблюдаемыми углами натекания и оттекания называют *гистерезисом смачивания* ( $\Delta\theta, ^\circ$ ):

$$\Delta\theta = \theta_{\text{нат}} - \theta_{\text{от}} \quad (9).$$

На практике подобная неэквивалентность реализуется при высаживании капель на наклонные поверхности (рис. 6 б), а также горизонтальные неоднородные поверхности (рис. 6 в, г). В общем случае выделяют три вида гистерезиса смачивания.

- *Статистический (порядковый) гистерезис.* Разброс статистических значений краевых углов обусловлен гетерогенным смачиванием твердой поверхности (например, наличием воздушных карманов). Данный вид гистерезиса не зависит от продолжительности смачивания.
- *Кинетический гистерезис.* Разброс статистических значений краевых углов обусловлен наличием барьеров и препятствий (энергетических барьеров), противодействующих растеканию жидкости. Этот тип гистерезиса зависит от продолжительности смачивания.

- *Физико-химический гистерезис.* Разброс статистических краевых углов обусловлен наличием физико-химических процессов: адсорбции, химических реакций на поверхности и т.п. Влияние этих процессов может оказывать очень сильное воздействие на гистерезис смачивания с увеличением продолжительности межфазного контакта. По этой причине многие исследователи, дабы минимизировать или учесть этот негативный фактор, проводят измерение краевых углов, варьируя продолжительность эксперимента [86].

Таким образом, при оптимизации условий измерения на смачиваемость материала, в основном, влияют два фактора: шероховатость и химическая неоднородность твердой поверхности. Какой из этих двух факторов вносит больший вклад в гистерезис, определяется индивидуальными свойствами поверхности.

В частности, в работе [87] докладывалось об исследовании гистерезиса смачивания на различных полимерных поверхностях и кремниевых пластинах с использованием наклонной плоскости. В качестве прикапываемых жидкостей были задействованы 5 растворителей, сильно различающихся по полярности. Значения контактных углов сильно варьировались от жидкости к жидкости и от поверхности к поверхности. В работе отмечалось, что подобный разброс обусловлен, в основном, не шероховатостью поверхности, а связан с химической природой материала поверхности подложки.

С другой стороны, авторами статьи [80] был изучен гистерезис смачивания на шероховатых поверхностях, сконструированных из 1 и 2 слоев микросфер силикагеля, полученных с помощью золь-гель технологии. Также были рассчитаны значения работы адгезии и исследованы лиофобные свойства данных поверхностей к маслам с разной силой поверхностного натяжения (23.4-73.2 мН/м). Было показано, что бинарные наноструктурные и субмикрометровые шероховатые поверхности проявляют лучшую лиофобность к масляным каплям с поверхностным натяжением 30 мН/м, а поведение гистерезиса сильно зависело от типа жидкости и морфологии поверхности. В частности было отмечено улучшение гистерезиса для двухуровневой структуры, которое, по мнению авторов, было обусловлено следующими фактами:

- расположение субмикрометровых сфер создавало первичную шероховатость, которая способствовала образованию воздушных полостей в текстуре поверхности;
- наличие гранул силикагеля в виде наносфер создавало большое количество точечных контактов, противодействующих проникновению жидкости вглубь нанотекстуры.

Далее факторы развитой морфологии и химической неоднородности поверхности будут рассмотрены более подробно на примере шероховатых химически однородных и гладких химически неоднородных поверхностей.

**Шероховатые химически однородные поверхности.** Как уже было сказано ранее, наличие шероховатости твердой поверхности способствует отклонению наблюдаемого угла смачивания от значения равновесного краевого угла на гладкой химически однородной поверхности.

Основной характеристикой шероховатых химически однородных поверхностей является коэффициент шероховатости твердой поверхности ( $K$ ). По определению коэффициент шероховатости – это отношение фактической площади поверхности ( $S_{\text{факт}}$ ,  $\text{мкм}^2$ ) к проекции этой поверхности на горизонтальную плоскость ( $S_0$ ,  $\text{мкм}^2$ ) [63, 88, 89]:

$$K = S_{\text{факт}} / S_0 \quad (10).$$

Таким образом, значение  $K$  не может быть меньше 1.00.

Какую поверхность можно считать шероховатой? На первый взгляд ответ очевиден при  $K > 1.00$ . На практике не все так однозначно.

В частности авторами работы [90] было отмечено, что поверхности с  $K \neq 1.00$ , имевшие неоднородности (в виде трещин, впадин и т.п.) размером менее 10 мкм, демонстрировали нулевой гистерезис, в следствие чего, наблюдаемое значение краевого угла практически равнялось равновесному значению  $\theta_{\text{гл}}$ . Существование такой аномалии авторы объясняли тем, что энергетический барьер, обусловленный наличием неровностей, может быть преодолен за счет теплового движения и вибраций, возникающих в процессе смачивания.

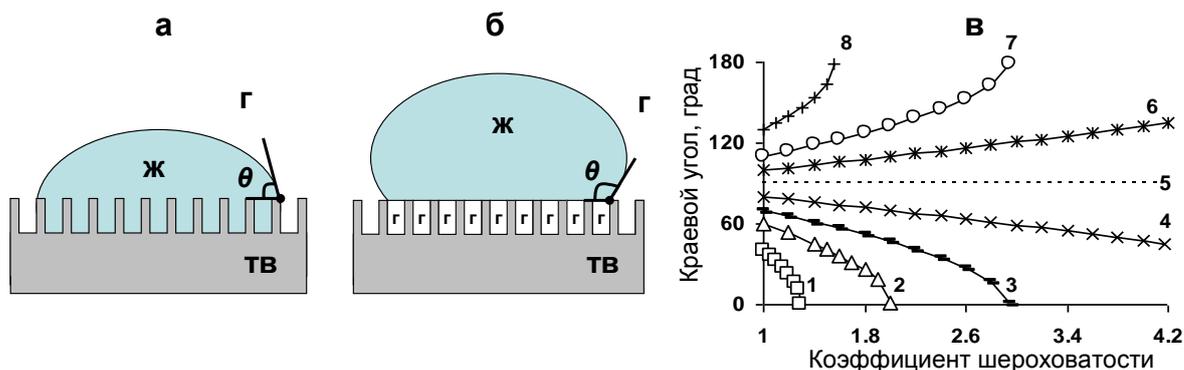
С другой стороны в работах [70, 91] сообщалось о наличии гистерезиса смачивания на подложках с размером выступов 10-20 нм. При этом акцентировалось внимание на высокой концентрации подобных неоднородностей и их ориентации в пространстве.

Таким образом, условие  $K > 1.00$  является необходимым, но недостаточным для признания поверхности шероховатой. Также требуется наличие высокой численной концентрацией дефектов (неровностей) на поверхности твердого тела. Тем не менее, реальные поверхности это требование практически всегда выполняют, поэтому в литературных источниках его опускают и считают поверхность шероховатой, если  $K > 1.00$  [63]. В ходе нашей работы мы также будем следовать этому определению.

Смачивание на шероховатых, химически однородных поверхностях на сегодняшний день детально исследовано [64, 65, 73, 85, 92]. При этом выделяют два вида смачивания: гомогенное и гетерогенное смачивания (рис. 7 а, б).

При гомогенном смачивании вся шероховатая поверхность смачивается жидкостью, включая впадины, трещины и другие неоднородности (рис 7 а) [85]. В этом случае смачивание на шероховатой поверхности описывается уравнением Вентцеля (или Вентцеля-Дерягина, 1939 г):

$$\cos\theta = K \cos\theta_{\text{гл}} \quad (11).$$



**Рис. 7.** Схемы гомогенного (а) и гетерогенного (б) режимов смачивания на шероховатых химически однородных поверхностях, а также кривые уравнения Вентцеля ( $\theta$ ) при  $\theta_{г.л.}$ : 40 (1), 60 (2), 70 (3), 80 (4), 90 (5), 100 (6), 110 (7), 130 ° (8)

Согласно этому уравнению, в условиях гомогенного смачивания увеличение коэффициента шероховатости может по-разному влиять на смачиваемость поверхности материала (рис. 7 в):

- если жидкость смачивает поверхность ( $\theta_{г.л.} < 90^\circ$ ), то с увеличением коэффициента шероховатости наблюдаемый угол смачивания будет снижаться;
- при пограничном значении  $\theta_{г.л.} = 90^\circ$  варьирование шероховатости поверхности никак не отражается на параметрах смачивания;
- если жидкость не смачивает поверхность ( $\theta_{г.л.} > 90^\circ$ ), то с ростом коэффициента шероховатости наблюдаемый угол смачивания будет увеличиваться.

Таким образом, согласно теории Вентцеля, в условиях гомогенного смачивания гидрофильные и супергидрофильные системы можно создать только из материалов с  $\theta_{г.л.} < 90^\circ$ , тогда как гидрофобные и супергидрофобные поверхности – из материалов с  $\theta_{г.л.} > 90^\circ$ .

Теорию Вентцеля активно используют для оценки коэффициента  $K$  исходя из известных параметров смачивания. Например, в работе [92], используя уравнение (11), были рассчитаны значения коэффициентов  $K$  для шероховатых поверхностей полипропилена и полиэтилена.

С другой стороны соотношение (11) может быть полезным при прогнозировании смачиваемости поверхности материала с определенной морфологией поверхности. Например, авторами статьи [64] значения равновесного краевого угла использовались для оценки значений углов смачивания с определенной шероховатостью.

Тем не менее, в 1944 г в работе Касси и Бакстера [93] было отмечено, что концепция Вентцеля не подходит для описания смачиваемости поверхностей, морфология которых способствует формированию воздушных полостей непосредственно на линии смачивания. В этом случае речь идет о гетерогенном, частичном смачивании твердой поверхности (рис. 7 б).

Вариант гетерогенного смачивания предполагает неоднородное смачивание твердой поверхности за счет наличия воздушных карманов в трещинах и впадинах поверхности [92]. При этом отмечается, что подобные дефекты могут быть заполнены воздухом полностью или частично [88].

В статье [93] рассмотрен общий случай гетерогенного смачивания. При высаживании капли на твердую поверхность линия контакта представляет собой последовательность чередующихся смачиваемых и несмачиваемых участков. В результате, наблюдаемый краевой угол определяется следующим соотношением:

$$\cos\theta = f_{\text{зап}} \cdot \cos\theta_{\text{гл}} + (1-f_{\text{зап}}) \cdot \cos\theta_{\text{возд}} \quad (12),$$

где  $f_{\text{зап}}$  – доля смачиваемых участков поверхности. Поскольку  $\theta_{\text{возд}} = 180^\circ$ , то уравнение (12) можно представить в следующей форме:

$$\cos\theta = f_{\text{зап}} \cdot \cos\theta_{\text{гл}} + f_{\text{зап}} - 1 \quad (13).$$

Соотношение (13) называется уравнением Касси-Бакстера [93] и описывает гетерогенный вариант смачивания на химически однородных шероховатых поверхностях [64, 65, 93].

Следует отметить, что уравнение (13) справедливо и при полном, и при частичном заполнении пор. При этом развитая морфология (в виде неровностей поверхности) учитывается следующим образом:

- доля смачиваемых участков поверхности ( $f_{\text{зап}}$ ) – это отношение площади поверхности, смоченной жидкостью ( $S_{\text{ТВ-Ж}}$ ,  $\text{мкм}^2$ ), к фактической площади поверхности:

$$f_{\text{зап}} = S_{\text{ТВ-Ж}}/S_{\text{факт}} \quad (14);$$

- доля несмачиваемых участков ( $1-f_{\text{зап}}$ ) – это отношение площади поверхности, занятой воздушными карманами, к фактической площади поверхности:

$$(1-f_{\text{зап}}) = (S_{\text{факт}} - S_{\text{ТВ-Ж}})/S_{\text{факт}} \quad (15).$$

К сожалению, оценить значение  $S_{\text{ТВ-Ж}}$  при неполном заполнении пор, как показано на рис.7 б, и, как следствие, рассчитать параметры  $f_{\text{зап}}$  и  $(1-f_{\text{зап}})$ , является сложной задачей, поэтому на деле уравнение (13) для характеристики гетерогенного смачивания применяется нечасто.

Тем не менее, в работе [64] авторами был представлен подобный подход расчета этих параметров. В качестве объектов исследования выступали шероховатые поверхности, сконструированные из массива гексагональноупакованных сферических частиц. Значения  $f_{\text{зап}}$  и  $(1-f_{\text{зап}})$  были рассчитаны с привлечением линейных размеров выступов и впадин шероховатой поверхности. Полученные значения были использованы для оценки параметров смачивания через уравнение (13). Рассчитанные значения углов смачивания хорошо согласовывались с экспериментальными данными, что свидетельствовало о корректности разработанного подхода.

Не так давно в работе [92] уравнение (13) было модифицировано путем его объединения с уравнением Вентцеля (11):

$$\cos\theta = f_{\text{зап}} \cdot K_f \cdot \cos\theta_{\text{гл}} + f_{\text{зап}} - 1 \quad (16),$$

где  $K_f$  – коэффициент шероховатости смачиваемой поверхности. По определению  $K_f$  – это отношение фактической площади смачиваемой поверхности ( $S_{\text{ТВ-ж}} + S_{\text{ж-г}}$ ) к проекции площади всей поверхности на горизонтальную плоскость ( $S_0$ ):

$$K_f = (S_{\text{ТВ-ж}} + S_{\text{ж-г}}) / S_0 \quad (17),$$

где  $S_{\text{ж-г}}$  – площадь участков поверхности «жидкость-газ» над воздушными карманами.

Следует отметить, что, в отличие от  $K$ ,  $K_f \neq \text{const}$ , поскольку параметры  $S_{\text{ТВ-ж}}$  и  $S_{\text{ж-г}}$  зависят от  $f_{\text{зап}}$ .

- При  $f_{\text{зап}} \rightarrow 1$ , значения  $S_{\text{ж-г}} \rightarrow 0$  и  $S_{\text{ТВ-ж}} \rightarrow S_{\text{факт}}$ . Таким образом,  $K_f \approx K$ .
- При  $f_{\text{зап}} \rightarrow 0$ , значения  $S_{\text{ж-г}} \rightarrow 0$  и  $S_{\text{ТВ-ж}} \rightarrow 0$ . Таким образом,  $K_f \rightarrow 0$ .

Согласно уравнению (16) (уравнению Касси-Бакстера-Вентцеля-Дерягина) в режиме гетерогенного смачивания на значение краевого угла одновременно влияют и морфология поверхности ( $K_f$ ), и наличие воздушных карманов ( $f_{\text{зап}}$ ).

- При  $f_{\text{зап}} \rightarrow 1$  уравнение (16) переходит в уравнение (11) ( $K_f \approx K$ ). В этом случае описание смачиваемости поверхности с учетом шероховатости выполняется в рамках теории Вентцеля по вышеописанному механизму.
- При  $f_{\text{зап}} \rightarrow 0$  смачиваемость поверхности снижается независимо от шероховатости поверхности.

Что касается неопределенных случаев  $f_{\text{зап}}$ , то уравнение (16) не позволяет однозначно описать динамику изменения параметров смачивания в зависимости от  $K_f$ ,  $\theta_{\text{гл}}$ , и  $f_{\text{зап}}$ . Отчасти трудности обусловлены тем, что в зависимости от морфологии твердой поверхности на ней могут быть реализованы как сценарии гомогенного, так и гетерогенного смачиваний [64].

В отличие от систем с гомогенным смачиванием наличие воздушных карманов позволяет создавать гидрофобные и супергидрофобные поверхности из гидрофильных материалов, поэтому сегодня уделяется большое внимание изучению влияния морфологии твердой поверхности на термодинамическую стабильность состояния гетерогенного смачивания [64, 65, 73, 75, 94, 95].

В частности, в статье [95] изучены условия реализации механизмов гомогенного и гетерогенного смачиваний на шероховатой химически однородной поверхности с учетом гравитационных сил для капли сферической формы.

В работах [65, 75, 94] были исследованы условия реализации механизмов гомогенного и гетерогенного смачиваний на шероховатой химически однородной поверхности. При этом исследователи пренебрегали поверхностным натяжением жидкости

и гравитационными силами, а капля, высаженная на твердую поверхность, имела форму близкую к сферической.

В результате этих исследований было установлено, что гомогенное смачивание шероховатой поверхности возможно при выполнении условия граничного минимума энергии Гиббса, а гетерогенное смачивание – при выполнении условия локального минимума энергии Гиббса. При этом для создания гидрофобных систем в режиме гетерогенного смачивания необходимо, чтобы выполнялось условие глобального максимума: при  $0 < f_{\text{зап}} < 1$ ,  $90^\circ < \theta < 180^\circ$  граничный минимум энергии Гиббса всегда должен быть выше локального минимума свободной энергии. Это условие является необходимым, но недостаточным и требует выполнения дополнительного условия (18):

$$d(K_f \cdot f_{\text{зап}}) / df_{\text{зап}} = (-1) / \cos\theta_{\text{гл}} \quad (18),$$

соблюдение которого гарантирует установление термодинамического равновесия при частичном смачивании полостей нанотекстуры твердой поверхности.

Между тем, если рассматривать подобную ситуацию с точки зрения конкуренции процессов гомогенного и гетерогенного смачиваний, то при высаживании капли на шероховатую поверхность смачивание должно идти по менее энергозатратному механизму [65, 75, 94]. Состояние с меньшей свободной энергией Гиббса будет более выгодным и термодинамически устойчивым.

В этом ключе более удобно рассуждать о возможности термодинамических переходов от гомогенного к гетерогенному смачиванию для гидрофильных материалов.

При гомогенном смачивании шероховатых поверхностей гидрофильных материалов свободная энергия Гиббса меньше, чем в гетерогенном режиме. Таким образом, в обычных условиях переход таких систем от гомогенного к гетерогенному смачиванию термодинамически невозможен.

Тем не менее, в работах [73, 75] сообщалось о наличии локального минимума энергии Гиббса для гидрофильных материалов, что делало данный переход термодинамически возможным. Для этого необходимо создать на поверхности нанотекстуру с порами сложной геометрии: ширина полостей должна увеличиваться с увеличением глубины пор. В этом случае, изменение энергии Гиббса будет отрицательным при условии:

$$(S_{\text{ТВ-Г}} / S_{\text{Ж-Г}}) > (-1) / \cos\theta_{\text{гл}} \quad (19).$$

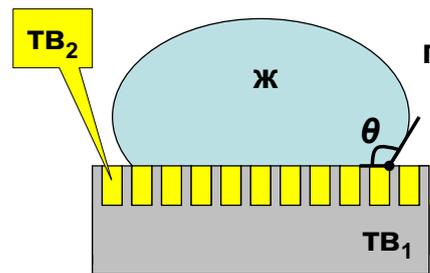
Отметим, что эти теоретические выводы подтверждены экспериментальными результатами при получении полимерных и золотых покрытий с контролируемой смачиваемостью [96-99].

Что касается пленок CdS, то обилие публикаций о шероховатых гидрофильных пленках CdS [23, 30, 58, 60] наводит на мысль о гидрофильной природе этого полупроводникового материала. Однако, ввиду отсутствия равновесного значения  $\theta_{\text{гл}}$  для CdS,

на данный момент сложно однозначно ответить о возможности термодинамического перехода систем CdS от гомогенного к гетерогенному смачиванию и созданию, таким образом, гидрофобных и супергидрофобных материалов на основе CdS. Тем не менее, в литературе имеются сведения и о гидрофобных [66], и о супергидрофобных [13, 18] поверхностях CdS, что может косвенно указывать о возможности такого перехода.

**Гладкие химически неоднородные поверхности.** Помимо шероховатости отклонение наблюдаемого угла смачивания от равновесного значения может быть обусловлено химической неоднородностью твердой поверхности. При этом смачивание химически неоднородной гладкой поверхности, также как и в случае частичного смачивания шероховатых поверхностей, протекает по гетерогенному механизму.

Рассмотрим смачивание на гладкой химически неоднородной поверхности, сконструированной из двух веществ 1 и 2 с различной смачиваемостью. При контакте капли с поверхностью подложки имеет место неоднородное смачивание. Линия контакта капли с поверхностью, как и при наличии воздушных карманов, представляет собой последовательность чередующихся участков с различной смачиваемостью (участки: ТВ<sub>1</sub>-Ж, ТВ<sub>2</sub>-Ж на рис. 8).



**Рис. 8.** Схема смачивание на гладкой химически неоднородной твердой поверхности

Соотношения площадей участков поверхности с различной смачиваемостью также выражают в долях  $f_{зап,1}$  и  $f_{зап,2}$  (где  $f_{зап,1} + f_{зап,2} = 1$ ), а смачивание на таких поверхностях описывается уравнением Касси-Бакстера для гладких химически неоднородных поверхностей (20) [63]:

$$\cos\theta = f_{зап,1} \cdot \cos\theta_{гл,1} + f_{зап,2} \cdot \cos\theta_{гл,2} \quad (20).$$

Соотношение (20) справедливо при описании смачивания на гетерогенных поверхностях, состоящих только из 2 типов участков с различной смачиваемостью. В общем случае, когда твердая поверхность сконструирована из  $k > 2$  типов участков, уравнение Касси-Бакстера записывается следующим образом:

$$\cos\theta = \sum f_{зап,i} \cdot \cos\theta_{гл,i} \quad (21),$$

где  $1 \leq i \leq k$ .

Согласно уравнениям (20) и (21) смачиваемость химически неоднородной поверхности зависит от  $f_{зап}$  и  $\theta_{гл}$  соответствующих составляющих твердой поверхности. При  $f_{зап,i} \rightarrow 1$ ,  $\theta \rightarrow \theta_{гл,i}$  (см. п. 1.2.1). Таким образом, из сложных гетерогенных си-

стем, наращивая материал с определенной смачиваемостью, можно получать гидрофильные, гидрофобные и супергидрофобные системы.

Представленное теоретическое описание хорошо подходит для характеристики смачивания на химически неоднородных полимерных покрытиях.

Так в работе [100] авторами было исследовано избирательное смачивание воды и водных растворов метанола на химически неоднородных поверхностях полиметилметакрилата и полиэтилена, модифицированных растворами ПАВ.

В статье [101] было исследовано избирательное смачивание на стеклянных подложках, модифицированных диметилдихлорсиланом, а также растворами катионного ПАВ (бромид тетрадецилтриметиламмония). В работе была отмечена разная смачиваемость поверхности в зависимости от концентрации ПАВ. При концентрациях ПАВ выше критической концентрации мицеллообразования (**ККМ**) избирательное смачивание не наблюдалось, тогда как при значениях ниже ККМ имело место неоднородное смачивание. Увеличение доли гидрофобных участков приводило к общему росту гидрофобности неоднородной поверхности.

Что касается пленок из НЧ, в частности пленок CdS, то уравнения (20) и (21) могли бы быть полезными при описании процессов роста частиц CdS на поверхности подложек. Тем не менее, в настоящее время эти математические модели не могут быть использованы для решения этой задачи по нескольким причинам:

- на данный момент не разработано эффективной технологии поэтапного наращивания ровного гладкого слоя полупроводникового материала CdS, как например, в случае золь-гель технологии при получении полимерных пленок [102]; классические методы CVD, CBD и пиролиза позволяют наращивать слои с шероховатой морфологией поверхности [30, 56, 57];
- уравнение Касси-Бакстера для гладких химически неоднородных поверхностей не может быть использовано без значения равновесного краевого угла  $\theta_{гд}$  для CdS.

### 1.2.3. Методы расчета энергетических параметров поверхности

Помимо сведений о морфологии и химической однородности твердой поверхности данные о смачиваемости позволяют получить более подробную информацию о химической природе материала посредством расчета соответствующих энергетических параметров.

Ранее (см. п. 1.2) уже сообщалось о том, что наиболее полно природу материала твердой поверхности характеризует такой параметр, как УСПЭ твердой поверхности ( $E_{ТВ}$ ). В зависимости от значения  $E_{ТВ}$  твердые поверхности подразделяют на поверхности с высокой энергией ( $E_{ТВ} > 100$  мДж/м<sup>2</sup>) и низкой энергией ( $E_{ТВ} < 100$  мДж/м<sup>2</sup>) [63].

На сегодняшний день разработано немало подходов по оценке свободной поверхностной энергии твердой поверхности. Основные методы расчетов представлены в табл. 2. Особенности, возможности и ограничения каждого из методов будут рассмотрены далее.

Т а б л и ц а 2

**Методы оценки УСПЭ твердой поверхности**

Метод	Число тест. жидкостей	Применение	Ссылка
Уравнения состояния	1	Любые твердые поверхности	[103]
Теория Фоукса	1	Неполярные твердые поверхности	[104-106]
Модель Оуэнса-Вендта	2	Твердые поверхности с низкой УСПЭ	[60, 70, 107]
Модель Ву	2	Твердые поверхности с низкой УСПЭ	[60, 107]
Метод Ван Осса	3	Любые твердые поверхности	[107, 108]
Модель Шульцга	2	Любые твердые поверхности	[81]

**Расчет по уравнению состояния.** На данный момент существует несколько вариантов формул расчета УСПЭ твердой поверхности, основанных на уравнении состояния. Наиболее известным является подход, предложенный Нейманом [103]:

$$\cos \theta_{\text{гл}} = (-1) + 2 (E_{\text{ТВ}} / E_{\text{Ж}})^{1/2} \cdot \exp[-\beta \cdot (E_{\text{Ж}} - E_{\text{ТВ}})^2] \quad (22),$$

где коэффициент  $\beta = 0.000124$  является эмпирическим фактором. Используя уравнение состояния, значение  $E_{\text{ТВ}}$  можно найти при использовании только одной тестовой жидкости. При этом на результаты расчета  $E_{\text{ТВ}}$  не влияет природа прикапываемой жидкости и, в частности, полярность растворителя. Кроме того, данный подход является универсальным, поскольку уравнение состояния (22) выведено из общих термодинамических соображений и может быть использовано для характеристики любой твердой поверхности [103].

Тем не менее, на практике данный подход часто критикуют, поскольку уравнение (22) не выделяет различные составляющие  $E_{\text{ТВ}}$ , что препятствует более глубокому изучению химической природы материала подложки и межфазных взаимодействий на границе раздела **ТВ-Ж**.

По этой причине широкое распространение получили другие способы оценки  $E_{\text{ТВ}}$ , которые в зависимости от характера сил межфазного взаимодействия подразделяют  $E_{\text{ТВ}}$  и  $E_{\text{Ж}}$  на различные компоненты.

**Метод Фоукса.** Смачивание жидкостью твердой поверхности определяется энергиями сил различной природы, возникающих на границах раздела фаз. Энергии межфазных взаимодействий в основном определяются внешними термодинамиче-

скими условиями и химической природой вещества. В своей работе Фоукс на основании этой концепции выделил следующие основные составляющие  $E_{ТВ}$  и  $E_{Ж}$  [109]:

$$E_{ТВ} = E_{ТВ}^д + E_{ТВ}^п + E_{ТВ}^в + E_{ТВ}^и + E_{ТВ}^{+/-} + E_{ТВ}^{ост} \quad (23),$$

$$E_{Ж} = E_{Ж}^д + E_{Ж}^п + E_{Ж}^в + E_{Ж}^и + E_{Ж}^{+/-} + E_{Ж}^{ост} \quad (24),$$

где  $E_{ТВ}^д$  и  $E_{Ж}^д$  – дисперсионные,  $E_{ТВ}^п$  и  $E_{Ж}^п$  – полярные,  $E_{ТВ}^в$  и  $E_{Ж}^в$  – водородные,  $E_{ТВ}^и$  и  $E_{Ж}^и$  – индукционные,  $E_{ТВ}^{+/-}$  и  $E_{Ж}^{+/-}$  – кислотно-основные составляющие УСПЭ твердой поверхности и поверхностного натяжения жидкости, соответственно. Что касается  $E_{ТВ}^{ост}$  и  $E_{Ж}^{ост}$ , то эти компоненты относятся ко всем неучтенным выше видам межфазных взаимодействий на границе разделов **ТВ-Г** и **Ж-Г**, соответственно.

Следует отметить, что сам Фоукс исследовал в основном системы (низкоэнергетические), в которых значительно доминируют дисперсионные взаимодействия. Эти преобладающие интеракции он связывал с наличием Лондоновских взаимодействий, возникающих в результате колебаний диполей. При этом остальными компонентами он пренебрегал, считая что:  $E_{ТВ} \approx E_{ТВ}^д$  и  $E_{Ж} \approx E_{Ж}^д$  [106]. Таким образом, метод Фоукса позволяет оценить только одну дисперсионную компоненту УСПЭ твердой поверхности, как это было продемонстрировано в статьях [104, 105], хотя в работе [107] данный подход был ошибочно использован и для оценки энергии сил межфазных взаимодействий недисперсионного происхождения.

Фоукс показал, что, при использовании одной неполярной тестовой жидкости (например, предельных углеводородов) межфазное натяжение  $E_{ТВ-Ж}$  в значительной степени будет определяться только дисперсионными силами межфазного взаимодействия:

$$E_{ТВ-Ж} = E_{ТВ} + E_{Ж} - 2 (E_{ТВ}^д \cdot E_{Ж}^д)^{1/2} \quad (25).$$

Подставив уравнение (25) в уравнение Юнга (7), получим соотношение (26) [106]:

$$E_{Ж} \cdot (1 + \cos \theta_{ГЛ}) = 2 (E_{ТВ}^д \cdot E_{Ж}^д)^{1/2} \quad (26),$$

из которого можно рассчитать искомое значение дисперсионной составляющей  $E_{ТВ}^д \approx E_{ТВ}$ .

Следует подчеркнуть, что хотя сам Фоукс в своих работах описал лишь вклад Лондоновских сил в энергию  $E_{ТВ}$ , его концепция о представлении  $E_{ТВ}$  и  $E_{Ж}$  как суммы независимых энергетических компонент сил межфазного взаимодействия (уравнения (23) и (24)) легла в основу других подходов по оценке УСПЭ твердой поверхности, в частности, двухкомпонентных методов расчета.

**Двухкомпонентные методы оценки.** К двухкомпонентным алгоритмам определения энергетических параметров относятся модели Оуэнса-Вендта и Ву. Оба способа широко известны в качестве инструментов для изучения низкоэнергетических поверхностей. Согласно этим концепциям  $E_{ТВ}$  и  $E_{Ж}$  подразделяются на дисперсионную ( $E_{ТВ}^д$  и  $E_{Ж}^д$ ) и полярную ( $E_{ТВ}^п$  и  $E_{Ж}^п$ ) составляющие [110, 111]:

$$E_{ТВ} = E_{ТВ}^Д + E_{ТВ}^П \quad (27),$$

$$E_{Ж} = E_{Ж}^Д + E_{Ж}^П \quad (28).$$

Следует отметить, что здесь, как и в методе Фоукса, дисперсионная компонента описывает энергию Лондоновских межфазных взаимодействий. Что касается  $E_{Ж}^П$ , то эта компонента характеризует полярные межфазные взаимодействия, такие как диполь-дипольные и ион-дипольные взаимодействия, водородные связи,  $\pi$ -связи и т.д.

Главное отличие моделей Оуэнса-Вендта и Ву заключается в математической связке  $E_{ТВ-Ж}$  и полярной и дисперсионной составляющих  $E_{ТВ}$  и  $E_{Ж}$ .

В модели Оуэнса-Вендта энергия  $E_{ТВ-Ж}$  представлена как среднее геометрическое значений полярных и дисперсионных составляющих  $E_{ТВ}$  и  $E_{Ж}$ :

$$E_{ТВ-Ж} = E_{ТВ} + E_{Ж} - 2(E_{ТВ}^Д \cdot E_{Ж}^Д)^{1/2} - 2(E_{ТВ}^П \cdot E_{Ж}^П)^{1/2} \quad (29).$$

Подставив уравнение (29) в уравнение Юнга (7), получим соотношение (30) [110]:

$$0.5 \cdot E_{Ж} \cdot (1 + \cos \theta_{ГЛ}) = (E_{ТВ}^Д \cdot E_{Ж}^Д)^{1/2} + (E_{ТВ}^П \cdot E_{Ж}^П)^{1/2} \quad (30).$$

Согласно теории Ву энергия  $E_{ТВ-Ж}$  – это среднее гармоническое значений полярных и дисперсионных составляющих  $E_{ТВ}$  и  $E_{Ж}$ :

$$E_{ТВ-Ж} = E_{ТВ} + E_{Ж} - 4[(E_{ТВ}^Д \cdot E_{Ж}^Д) / (E_{ТВ}^Д + E_{Ж}^Д) + (E_{ТВ}^П \cdot E_{Ж}^П) / (E_{ТВ}^П + E_{Ж}^П)] \quad (31).$$

Подставив уравнение (31) в уравнение Юнга (7), получим соотношение (32) [111]:

$$0.25 \cdot E_{Ж} \cdot (1 + \cos \theta_{ГЛ}) = [(E_{ТВ}^Д \cdot E_{Ж}^Д) / (E_{ТВ}^Д + E_{Ж}^Д) + (E_{ТВ}^П \cdot E_{Ж}^П) / (E_{ТВ}^П + E_{Ж}^П)] \quad (32).$$

Поскольку уравнения (30) и (32) имеют по две неизвестных:  $E_{ТВ}^Д$  и  $E_{ТВ}^П$ , то для характеристики твердой поверхности с помощью этих математических моделей необходимо привлечь не менее двух тестовых жидкостей. Для каждого растворителя справедливо свое независимое уравнение (30) и (32). В результате имеет место система независимых уравнений (30) при расчете методом Оуэнса-Вендта и система независимых уравнений (32) при расчете по теории Ву. Данные системы можно решить графически и определить искомые значения полярной и дисперсионной составляющих. Значение УСПЭ твердой поверхности в обоих случаях рассчитывают по найденным значениям компонент, используя уравнение (27) [110, 111].

Важным отличием этих моделей от ранее представленных способов оценки является то, что для характеристики твердой поверхности необходимо использовать тестовые жидкости, сильно различающиеся по полярности. В качестве полярных растворителей используются: вода, глицерин и т.п., а в качестве слабополярных жидкостей – дийодметан,  $\alpha$ -бромнафталин и т.п. Двухкомпонентные методы оценки являются одними из наиболее популярных способов расчета УСПЭ твердых поверхностей с низкой энергией.

В работе [60] методами Ву и Оуэнса-Вендта были рассчитаны УСПЭ твердой поверхности и её полярная и дисперсионная составляющие для гладких поверхностей ПГО-стекла. Рассмотрено влияние различных способов обработки гладкой по-

верхности на энергетические параметры подложки. При этом в качестве тестовых жидкостей были задействованы вода и формамид.

В статье [107] для расчета УСПЭ методами Оуэнса-Вендта и Ву использовали комбинацию из 5 растворителей:  $\alpha$ -бромнафталина, дийодметана, этиленгликоля, формамида и воды. При этом исследовались гладкие твердые поверхности CrN, TiN и стали марки: 1Н18Н9.

Представленные двухкомпонентные методы очень полезны при исследовании гладких полимерных поверхностей. Например, в работе Богдановой [70] было отмечено, что найденные значения полярных и дисперсионных составляющих УСПЭ твердой поверхности могут быть задействованы для оценки параметра  $E_{\text{ТВ-Ж}}$ , который широко используется при прогнозировании адгезионных характеристик и физико-химической устойчивости различных полимерных покрытий.

Поскольку полимеры очень часто выступают в качестве прозрачных и недорогих подложек для выращивания пленок и нанокompозитов методом химического осаждения из растворов, в том числе и пленок CdS [13, 112, 113], результаты подобных оценок могли бы быть очень полезными для описания поверхностных процессов, в том числе процессов образования и роста частиц на поверхности подложки. Исследование *гладких чистых подложек различной природы* могло бы пролить свет на влияние природы материала подложки на указанные поверхностные процессы. Тем не менее, на данный момент такие работы по пленкам из НЧ в литературе не представлены.

Хотя методы Оуэнса-Вендта и Ву, как уже было сказано, хорошо зарекомендовали себя в качестве надежных алгоритмов по оценке энергетических параметров твердой поверхности, данные модели позволяют оценить лишь суммарный вклад полярных взаимодействий в значение УСПЭ твердой поверхности и не дают возможности получить более подробную информацию о природе этих полярных сил. Между тем, метод Ван Осса (или кислотно-основная теория) позволяет частично решить данную проблему.

**Кислотно-основная теория.** В отличие от моделей Оуэнса-Вендта и Ву алгоритм Ван Осса учитывает кислотно-основную составляющую УСПЭ и может быть использован для исследования любых твердых поверхностей, в том числе и высокоэнергетических, например, оксидов металлов [81].

Согласно этой модели смачивание жидкостью твердой поверхности рассматривается с точки зрения вандерваальсовых и донорно-акцепторных межфазных взаимодействий. Таким образом,  $E_{\text{ТВ}}$  и  $E_{\text{Ж}}$  подразделяют на две компоненты – компоненту Лифшиц-Ван дер Вальса ( $E_{\text{ТВ}}^{\text{Л-В}}$  и  $E_{\text{Ж}}^{\text{Л-В}}$ ) и кислотно-основную компоненту Льюиса ( $E_{\text{ТВ}}^{+/-}$  и  $E_{\text{Ж}}^{+/-}$ ) [114]:

$$E_{ТВ} = E_{ТВ}^{Л-В} + E_{ТВ}^{+/-} \quad (33),$$

$$E_{Ж} = E_{Ж}^{Л-В} + E_{Ж}^{+/-} \quad (34).$$

В свою очередь компоненты Льюиса ( $E_{ТВ}^{+/-}$  и  $E_{Ж}^{+/-}$ ) зависят от кислотных ( $E_{ТВ}^{+}$  и  $E_{Ж}^{+}$ ) и основных ( $E_{ТВ}^{-}$  и  $E_{Ж}^{-}$ ) составляющих следующим образом:

$$E_{ТВ}^{+/-} = 2 (E_{ТВ}^{+} \cdot E_{ТВ}^{-})^{1/2} \quad (35),$$

$$E_{Ж}^{+/-} = 2 (E_{Ж}^{+} \cdot E_{Ж}^{-})^{1/2} \quad (36).$$

Объединив уравнения (33)-(36) и с уравнением Юнга (7) получим соотношение (37):

$$0.5 \cdot E_{Ж} \cdot (1 + \cos \theta_{ГЛ}) = (E_{ТВ}^{Л-В} \cdot E_{Ж}^{Л-В})^{1/2} + (E_{ТВ}^{+} \cdot E_{Ж}^{-})^{1/2} + (E_{ТВ}^{-} \cdot E_{Ж}^{+})^{1/2} \quad (37),$$

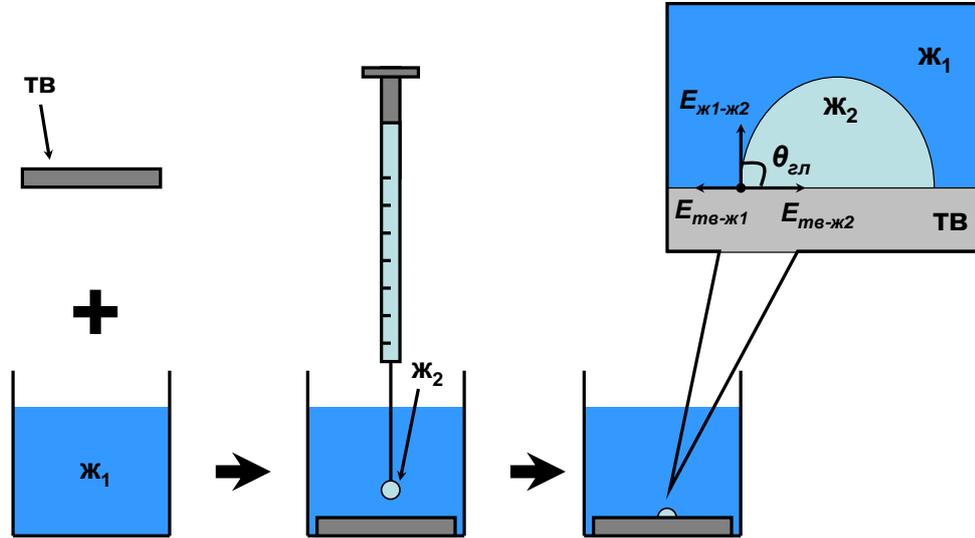
которое содержит сразу 3 неизвестных:  $E_{ТВ}^{Л-В}$ ,  $E_{ТВ}^{+}$  и  $E_{ТВ}^{-}$ . Таким образом, для однозначного определения всех трёх энергетических компонент необходимо привлечь не менее трех тестовых жидкостей: одного неполярного растворителя (например, дийодметана) и двух полярных растворителей - кислоты и основания Льюиса (например, глицерина и воды). В результате мы получим систему из трех независимых уравнений (37), которую можно решить графически и определить искомые значения компонент:  $E_{ТВ}^{Л-В}$ ,  $E_{ТВ}^{+}$  и  $E_{ТВ}^{-}$ . Далее, по найденным параметрам можно найти значение компоненты Льюиса для твердой поверхности по уравнению (35). Подставив рассчитанные  $E_{ТВ}^{+/-}$  и  $E_{ТВ}^{Л-В}$  в уравнение (33), найдем значение  $E_{ТВ}$  [114].

Некоторые авторы называют метод Ван Осса передовым способом оценки УСПЭ твердых поверхностей [70]. Тем не менее, на данный момент этот подход пока не получил широкого распространения, поскольку рассчитанные таким образом значения энергий определены с **большой** погрешностью, чем в случае других методов оценки. Подобный недостаток связывают с **большой** чувствительностью данного метода к природе и физико-химическим свойствам тестовых жидкостей, а также к погрешностям при измерении равновесных краевых углов смачивания.

Погрешность в расчетах метода Ван Осса увеличивается с ростом УСПЭ твердой поверхности, поэтому в основном его применяют для характеристики низкоэнергетических систем, в частности полимерных подложек и природных полимеров, как показано в работах [107, 108]. Что касается высокоэнергетических поверхностей, таких как оксиды металлов и металлические поверхности, то на практике для расчета энергетических параметров этих систем активно используется другой метод – метод Шульца.

**Модель Шульца.** В 1977 году Шульц в своих работах [115, 116] предложил новый метод оценки энергетических параметров твердых поверхностей, основанный на значениях краевых углов, определенных в жидкой среде. Для этого твердую поверхность предварительно погружают в жидкость (**ж**<sub>1</sub>), выступающую в качестве окружающей среды (объемной фазы), после чего непосредственно в растворе осуществляют высаживание капли второй жидкости (**ж**<sub>2</sub>) на поверхность твердой под-

ложки (рис. 9). При этом необходимо, чтобы  $ж_1$  и  $ж_2$  сильно различались по полярности, не смешивались и не взаимодействовали друг с другом и материалом подложки. На практике наиболее часто используют комбинацию растворителей: вода / предельный углеводород, где вода выступает в качестве прикапываемой жидкости ( $ж_2$ ), а углеводород – в качестве среды ( $ж_1$ ).



**Рис. 9.** Схема измерения параметров смачивания высокоэнергетических систем, где  $ж_1$  – фоновый растворитель,  $ж_2$  – тестовая жидкость,  $тв$  – гладкая химически однородная твердая подложка ( $E_{ж1-ж2}$ ,  $E_{тв-ж1}$  и  $E_{тв-ж2}$  – УСПЭ на границах раздела  $ж_1-ж_2$ ,  $тв-ж_1$  и  $тв-ж_2$ , соответственно)

Для системы  $ж_1 / ж_2 /$  твердое тело состояние равновесного смачивания на гладкой химически однородной поверхности описывается уравнением Юнга для систем с двухжидкостным контактом (рис. 9):

$$E_{тв-ж1} = E_{тв-ж2} + E_{ж1-ж2} \cdot \cos\theta_{2л} \quad (38),$$

где  $E_{тв-ж1}$ ,  $E_{тв-ж2}$  и  $E_{ж1-ж2}$  – значения УСПЭ на границах раздела фаз:  $тв-ж_1$ ,  $тв-ж_2$ ,  $ж_1-ж_2$ .

Согласно теории Фоукса [109] энергии  $E_{тв-ж1}$  и  $E_{тв-ж2}$  можно представить следующим образом:

$$E_{тв-ж1} = E_{тв} + E_{ж1} - 2(E_{тв}^{\Delta} \cdot E_{ж1}^{\Delta})^{1/2} - E_{тв-ж1}^{\Pi} \quad (39),$$

$$E_{тв-ж2} = E_{тв} + E_{ж2} - 2(E_{тв}^{\Delta} \cdot E_{ж2}^{\Delta})^{1/2} - E_{тв-ж2}^{\Pi} \quad (40),$$

где  $E_{тв-ж1}^{\Pi}$  и  $E_{тв-ж2}^{\Pi}$  – это полярные составляющие энергии межфазного взаимодействия на границах раздела  $тв-ж_1$  и  $тв-ж_2$ , соответственно. Эти параметры учитывают энергию недисперсионных межфазных сил, обусловленных химической природой используемых жидкостей и материала подложки:

$$E_{тв-ж1}^{\Pi} = 2(E_{тв}^{\Pi} \cdot E_{ж1}^{\Pi})^{1/2} \quad (41),$$

$$E_{тв-ж2}^{\Pi} = 2(E_{тв}^{\Pi} \cdot E_{ж2}^{\Pi})^{1/2} \quad (42).$$

Подставляя уравнения (39) и (40) в уравнение Юнга (38), получим соотношение (43):

$$E_{ж2} - E_{ж1} + E_{ж1-ж2} \cdot \cos\theta_{2л} = 2(E_{тв}^{\Delta})^{1/2} \cdot [(E_{ж2}^{\Delta})^{1/2} - (E_{ж1}^{\Delta})^{1/2}] + E_{тв-ж2}^{\Pi} - E_{тв-ж1}^{\Pi} \quad (43).$$

Поскольку в качестве объемной фазы ( $\mathbf{ж}_1$ ) задействован слабополярный растворитель (предельный углеводород), у которого полярная составляющая пренебрежимо мала, то можно считать, что  $E_{\text{ТВ-}\mathbf{ж}_1}^{\text{н}} \rightarrow 0$ , и тогда выражение (43) можно записать в следующей форме:

$$E_{\mathbf{ж}_2} - E_{\mathbf{ж}_1} + E_{\mathbf{ж}_1-\mathbf{ж}_2} \cdot \cos\theta_{\text{гл}} \approx 2 (E_{\text{ТВ}}^{\text{д}})^{1/2} \cdot [(E_{\mathbf{ж}_2}^{\text{д}})^{1/2} - (E_{\mathbf{ж}_1}^{\text{д}})^{1/2}] + E_{\text{ТВ-}\mathbf{ж}_2}^{\text{н}} \quad (44).$$

Конечное соотношение (44) (или уравнение Шульца) позволяет рассчитать значения  $E_{\text{ТВ}}^{\text{д}}$ , а также  $E_{\text{ТВ-}\mathbf{ж}_2}^{\text{н}}$  исходя из двух тестовых жидкостей ( $\mathbf{ж}_2$ ) с разной полярностью (например, вода + более полярные растворители). В свою очередь, зная компоненту  $E_{\text{ТВ-}\mathbf{ж}_2}^{\text{н}}$ , можно оценить  $E_{\text{ТВ}}^{\text{н}}$  с помощью уравнения (42).

Данный метод является универсальным и может быть использован для характеристики высокоэнергетических и низкоэнергетических поверхностей. Тем не менее, провести измерения краевого угла тестовой жидкости в жидкой фазе весьма сложно, и на практике этот метод применяют в крайних случаях при исследовании высокоэнергетических поверхностей, например, поверхности минералов [117].

Несмотря на экспериментальные трудности в определении краевого угла непосредственно в растворе, подобный подход позволяет избежать влияния сорбционных процессов паров тестовой жидкости на поверхности подложки. Между тем, при высаживании капли на твердую поверхность в атмосфере воздуха параметры смачивания могут отклоняться за счет образования первичной сорбционной жидкой пленки на поверхности твердой подложки. В отдельных случаях подобное явление может приводить к уменьшению УСПЭ твердой поверхности, как показано в работах [69, 117-119].

В заключение этого параграфа необходимо отметить, что все выше рассмотренные способы оценки энергетических параметров основываются на уравнении Юнга от 1805 года. *Поскольку данное уравнение справедливо только для гладких химически однородных поверхностей, то все алгоритмы по оценке удельной свободной поверхностной энергии и ее составляющих справедливы только для гладких химически однородных поверхностей.* К сожалению, этот факт учитывается не всегда.

Так, в работе [60] методы Оуэнса-Вендта и Ву были использованы для характеристики шероховатых пленок CdTe. Как было отмечено в п. 1.2.2, наличие шероховатости поверхности приводит к отклонению наблюдаемого угла смачивания от равновесного значения краевого угла, подчиняющемуся уравнению Юнга (7). Таким образом, применение подходов Оуэнса-Вендта и Ву являются некорректными в данной работе.

В статье [120] были исследованы поверхности полиолефинкетона, метатезисного полинорборнена, а также полиэтилена. Авторами отдельно отмечалось наличие высокой шероховатости твердых поверхностей и, как следствие, – значительного гистерезиса смачивания на всех рассматриваемых образцах. Тем не менее, далее для

этих объектов по модели Оуэнса-Вендта были рассчитаны значения УСПЭ твердых поверхностей, а также значения полярной и дисперсионной составляющих энергии. Угол смачивания для таких систем, хотя и считается краевым углом смачивания, не является равновесным краевым углом в силу наличия шероховатости, а значит, не может быть задействован в модели Оуэнса-Вендта. Вывод – оценка УСПЭ этих систем некорректна. Кроме того, далее в работе были рассчитаны энергетические характеристики для пористых шероховатых поверхностей мембранных фильтров, предназначенных для процедур дегазации. Для таких систем, помимо высокой шероховатости, наличие развитой пористой структуры не позволяет оценить УСПЭ посредством метода смачивания. Наконец, в заключительной части данной работы была проведена оценка УСПЭ шероховатой пористой поверхности мембранного фильтра, модифицированного кластерами НЧ Pd. Размер кластеров варьировался от 10 до 40 нм, а их наличие, со слов авторов, способствовало возникновению воздушных карманов при высаживании капли на поверхность данного материала. Для этого образца, помимо высокой шероховатости и пористости поверхности, гетерогенное смачивание не позволяет корректно измерить значение равновесного краевого угла, а значит, здесь также некорректно использовать модель Оуэнса-Вендта для расчета энергетических параметров.

Авторами работы [108] метод Ван Осса был использован при изучении поверхностей древесины различной породы: берёзы, дуба и сосны. Данные материалы являются пористыми. Таким образом, расчет энергетических параметров смачивания по кислотно-основной теории является некорректным для этих объектов.

Что касается CdS, то для него, как уже было отмечено ранее, на данный момент не определено значение равновесного краевого угла для гладкой химически однородной поверхности. Подстановка значений углов смачивания для шероховатых поверхностей CdS в выше описанные математические модели, как это сделано в работах [60, 84], приводит к существенному завышению результатов подсчета. Полученные данные не имеют физического смысла и не являются характеристиками поверхности полупроводникового материала. Таким образом, сегодня представленные методы оценки не могут быть использованы для расчета энергетических параметров твердой поверхности CdS.

### 1.3. Области применения материалов на основе наночастиц CdS

В заключении этой главы будут рассмотрены основные области применения материалов на основе НЧ CdS.

Сульфид кадмия является важным полупроводниковым материалом и сегодня активно применяется в различных оптоэлектронных приложениях [19, 121]. Сульфид кадмия служит основой для светоизлучающих диодов [122], фоторезисторов [123].

Переход к наноматериалам CdS – системам с частицами размером десятки и сотни нм – существенно расширяет область применения этого полупроводникового материала, поскольку получение CdS в виде наночастиц или кватерных точек, а также их высаживание на различные поверхности приводят к формированию структур с новыми интересными свойствами.

В работе [4] было отмечено, что нанокристаллы CdS размером  $\sim 10$  нм усиливают свойства диэлектрика в диапазоне частот  $10^3$ - $10^7$  Гц при комнатной температуре, что может быть использовано при создании конденсаторов.

В статье [8] сообщалось о получении композитного материала CdS-гексацианоферрат в обратных мицеллах бромид дидодецилдиметиламмония (**DDAB**). Фотоиндуцированный перенос электронов от CdS к гексацианоферрату в обратномицеллярной среде приводит к изменению магнитных свойств нанокompозитов от свойств ферромагнетика к свойствам парамагнетика. Таким образом, нанокompозиты обладают фотоконтролируемыми магнитными свойствами и могут быть использованы при разработке магнитооптических устройств нового поколения.

В научных работах [32, 124] была отмечена возможность использования окружения из КТ CdS для стабилизации ионов, находящихся в нехарактерных степенях окисления (например, CdS:  $Mn^{2+}$ ). Подобные системы служили темплатами для создания более сложных структур по типу ядро-оболочка: CdS:  $Mn^{2+}$  / ZnS и CdS:  $Mn^{2+}$  / CdS, – и существенно повышали флуоресцентные свойства конечного материала.

Авторами работ [15, 125] было показано, что осаждение наночастиц CdS на однослойные углеродные нанотрубки приводило к образованию композитного материала: CdS-УНТ. При облучении осажденные НЧ CdS переходили в возбужденное состояние, однако соседствующие УНТ способствовали быстрой дезактивации возбужденных частиц CdS, что приводило к возникновению фототока в двумерной структуре. В статье была отмечена возможность использования этого фотопроводящего материала в сенсорных устройствах.

Говоря о практическом применении наночастиц CdS, следует также отметить возможности их использования в фотокаталитических и фотогальванических приложениях.

### 1.3.1. Каталитические свойства наночастиц CdS

Полупроводниковые фотокатализаторы CdS используют в виде пленок с высокой шероховатостью [30], микрообъектов с развитой геометрией [20] и мелкодисперсных систем [11, 22, 126-128]. Последние системы получили наибольшее распространение, поскольку они, обладая максимальной площадью межфазного контакта, являются наиболее удачными системами для гетерогенного катализа.

Например, в работе [22] сообщалось о получении КТ CdS с высокой стабильностью в водных средах. Фотокаталитические свойства агрегатов CdS были использованы для очистки водных систем от ряда окрашивающих веществ: ализарина, кислого фиолетового, протрава-красного и тимолового синего. При этом частицы CdS проявляли фотокаталитическую активность с хорошей стабильностью к рециркуляции и могли быть использованы многократно.

В работе [129] были синтезированы наночастицы по типу ядро-оболочка: Au @ CdS. Наличие межфазного гетероперехода между Au и CdS существенно облегчало разделение фотогенерированных электронно-дырочных пар и передачу электронов от CdS на Au, тем самым улучшая фотокаталитическую активность данных систем по сравнению с другими полупроводниковыми материалами.

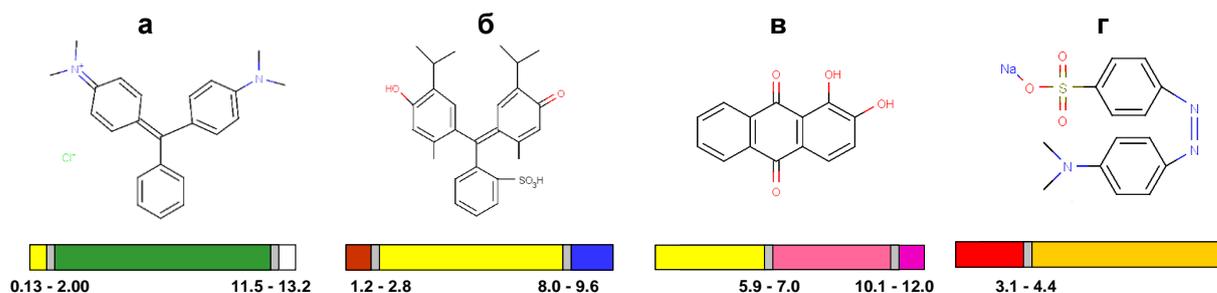
В работе [6] исследователями сообщалось о синтезе наноструктурированных КТ CdS, обладающими хорошей фотореактивностью и высокими фотокаталитическими свойствами.

Классическим способом исследования фотокаталитической активности является изучение процессов фотодеструкции окрашивающих веществ в присутствии фотокатализаторов [11, 22, 62, 126-128].

Использование красителей в качестве модельных систем является удобным для изучения кинетики фотокаталитических процессов с помощью оптических методов исследования, например, спектрофотометрии [11, 22, 127, 128]. Здесь основным параметром, отражающим динамику разложения красителей в фотокаталитических процессах, является степень разложения красителя ( $\alpha_t$ , %), который рассчитывается по следующей формуле:

$$\alpha_t = (A_0 - A_t) \cdot 100 \% / A_0 \quad (45),$$

где  $A_0$  – начальная оптическая плотность,  $A_t$  – текущая оптическая плотность (в момент времени  $t$ ).



**Рис. 10.** Химические структуры промышленных красителей: «малахитовый зеленый» (а), «тимоловый синий» (б), «ализарин» (в), «метилоранж» (г)

На сегодняшний день в качестве модельных систем применяется множество различных промышленных красителей (рис. 10). Каждый краситель характеризуется своими кислотно-основными переходами при определенных значениях pH. Переход красителя из одной формы в другую мешает корректной оценке динамики процессов фотодеструкции их структур. Поскольку исследования фотокаталитических свойств, как правило, проводят в широком диапазоне pH (от кислых до щелочных сред [126]), то наибольшее предпочтение отдается модельным системам, у которых индикаторные переходы имеют место в сильнокислых и щелочных средах. Одной из таких систем является краситель «малахитовый зеленый», у которого переходы из кислотной формы в нейтральную и из нейтральной формы в щелочную наблюдаются при pH: 0.13-2.00 и 11.5-13.2, соответственно. Интервал pH от 2 до 11.5 характеризуется стабильной нейтральной формой красителя и является достаточной «рабочей зоной» для всеобъемлющих исследований фотокаталитических свойств НЧ.

Поскольку краситель «малахитовый зеленый» обладает наибольшим рабочим диапазоном pH (рис. 10), то на сегодня он и получил наибольшее распространения в качестве модельной системы в фотокаталитических исследованиях [11, 126, 127].

Несмотря на повсеместное использование данного красителя, механизм фотодеструкции его структуры в присутствии НЧ-фотокатализаторов на данный момент до конца не изучен.

В работе [11] исследованы процессы фотодеструкции красителя «малахитового зеленого» в присутствии НЧ CdS в обратных мицеллах ионогенного ПАВ: СТАВ. Было установлено, что основной вклад в разложение красителя вносили радикал  $\cdot\text{OH}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В частности, был предложен следующий механизм фотодеструкции:

1. Под действием видимого света ( $\lambda \geq 420$  нм) электроны, находящиеся на внешних молекулярных орбиталях CdS, выбивались и взаимодействовали с молекулой кислорода с образованием высокорекреакционной частицы  $\text{O}_2^-$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



2. Далее взаимодействие частиц  $O_2^{\cdot -}$  и  $H_2O_2$  приводило к образованию радикала  $\cdot OH$ :



Следует отметить, что те же радикальные частицы формировались при дезактивации  $CdS(h^+)$ :



3. Высокореакционные частицы  $\cdot OH$  атаковали органическую часть молекулы красителя (**Org**), что приводило к её дальнейшей деградации:



Представленная схема процесса фотодеструкции красителя «малахитового зеленого» также реализуется в присутствии частиц  $TiO_2$ , что показано в статье [126]. Кроме того, подобный механизм фотодегradации в присутствии частиц  $CdS$  также был предложен в работе [130] для красителя метилоранж.

Насчет дальнейшего механизма фотодеструкции структуры красителя «малахитового зеленого» в присутствии НЧ  $CdS$  нет единого мнения. Удалось выделить лишь отдельные продукты разложения красителя, которые на данный момент не позволяют четко реконструировать эволюцию фотодегradации химической структуры красителя.

Так, в работе [126] исследовалась динамика фотодегradации структуры красителя «малахитового зеленого» с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (**ВЭЖХ-МС**). Результаты показали, что в щелочной среде деградация структуры происходит ступенчато, давая в процессе разложения моно-, ди-, три- и тетра-N- деметилированную структуры красителя. В кислой среде имело место разрушение всей конъюгированной хромофорной структуры красителя.

Тем не менее, уже имеющейся информации о механизме фотодеструкции красителя «малахитового зеленого» вполне достаточно для исследования фотокаталитических свойств НЧ полупроводниковых материалов.

В статьях [131, 132] было показано, что концентрация радикалов  $\cdot OH$ , а, следовательно, скорость фотодеструкции красителя в целом, зависели от полезной площади поверхности НЧ  $TiO_2$  и  $CdS$ , соответственно.

В работе [11] получены органозоли НЧ  $CdS$  с разными значениями  $w$ : 25, 35, 50. Отмечено, что образец с  $w = 25$  обладает максимальной полезной поверхностью НЧ, что способствует резкому увеличению фотокаталитической активности. В результате облучения УФ светом в течение часа доля фотодеструкции красителя «малахитового зеленого» составила 99 % для этого образца, тогда как, для других систем значения соответствующих параметров не превышали 80 %.

Таким образом, НЧ CdS, наряду с НЧ других полупроводников, широко используются в качестве фотокатализаторов. Предпочтительной фотокаталитической системой являются мелкодисперсные формы частиц, в которых полезная площадь поверхности максимальна. Поскольку дисперсность системы является одним из ключевых факторов в проявлении фотокаталитических свойств, дальнейшее развитие фотокаталитических систем CdS лежит в создании фотокатализаторов с заданными свойствами: высокодисперсных систем CdS с частицами контролируемого размера.

### 1.3.2. Фотовольтаические свойства наночастиц CdS

Наночастицы CdS, наряду с НЧ других полупроводниковых материалов, представляют большой интерес из-за их фотогальванических свойств. Сегодня в литературе представлен обширный материал, посвященный возможности использования в солнечных технологиях пленок из НЧ таких полупроводниковых материалов как: Si, PbS, Ag<sub>2</sub>S, CdHgTe, ZnS, CdTe, CdSe, а также CdS [18, 23, 30, 59-61, 125, 133-142].

При разработке различных фотовольтаических преобразователей солнечной энергии и фотоэлементов – многие исследователи акцентируют свое внимание не только на чистых пленках CdS, но и пленках смешанного состава, а также композитных материалах [113, 143, 144]. Одним из таких фотоэлементов являются солнечные батареи на основе CdTe / CdS [60, 134]

В статье [133] сообщалось о получении нанокompозитных пленок: графен-CdS. Авторами было отмечено, что данный образец обладал очень сильным положительным фотовольтаическим откликом.

В работе [7] в качестве перспективных фотогальванических систем рассматривались полупроводниковые материалы, полученные на основе мезоскопических оксидов (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>) с добавлением квантовых точек CdS. Добавление КТ CdS способствовало повышению рабочих характеристик фотоэлементов.

Фотогальванические свойства НЧ в соответствующих фотовольтаических ячейках определяются эффективностью преобразования света в электрическую энергию ( $\eta$ , %) [145]:

$$\eta = ff \cdot J_{SC} \cdot U_{OC} \cdot 100\% / P \quad (52),$$

где  $P$  – мощность источника света,  $J_{SC}$  – ток короткого замыкания,  $U_{OC}$  – напряжение холостого хода. Параметр  $ff$  – это фактор заполнения, который рассчитывается следующим образом:

$$ff = J_M \cdot U_M / J_{SC} \cdot U_{OC} \quad (53),$$

где  $J_M$  и  $U_M$  – сила тока и напряжение при максимальной мощности  $P_M$ .

Эффективность работы фотовольтаической ячейки зависит от многих факторов, например, от химического состава электролита.

В работе [140] экспериментально было показано, что добавление небольших количеств 1,2-диметил-3-пропилимидазолиевого йодида (до  $5 \cdot 10^{-2}$  М) в полисульфидный электролит способствовало повышению эффективности преобразования ячейки с CdS / CdTe до 5.14 %.

Авторами статьи [139] исследованы возможности использования полисульфидного электролита различного состава в фотовольтаических ячейках на основе квантовых точек халькогенидов тяжелых металлов. В результате исследователями было отмечено, что наиболее оптимальным для работы электрохимической ячейки являлся полисульфидный электролит, полученный при смешивании воды и этанола в соотношении 2:8 по объему. При этом исходные концентрации  $\text{Na}_2\text{S}$  и S для приготовления полисульфидного электролита составили: 0.5 и 0.1 М, соответственно. Испытания ячейки с электролитом оптимального состава показали, что при освещении белым светом  $100 \text{ мВт/см}^2$  эффективность ячейки достигает 1.41 %.

Другой способ влияния на фотовольтаические свойства НЧ описан в работах, посвященным солнечным батареям, сенсбилизированным красителями. В статье [142] исследовались солнечные элементы на основе пористых нанокристаллических тонких пленок CdS с различными красителями. Пленки CdS наносили на FTO-стекло методом CBD. Для изготовления фотовольтаических устройств использовались следующие красители: родамин В, малахитовый зеленый, эозиновый метиленовый синий и крезил-фиолетовый. Сравнительные исследования фотогальванических свойств показали, что ячейка CdS с красителем малахитовым зеленым обладала самой высокой эффективностью преобразования 0.83 %, в то время как аналогичная система с красителем родамином В проявляла самую низкую эффективность 0.38 %. Таким образом, меняя краситель в фотовольтаических ячейках, можно влиять на фотогальванические свойства НЧ CdS.

Следует также отметить, что на фотогальваническую активность пленок НЧ CdS и других материалов влияют их поверхностные свойства, а именно смачиваемость поверхности пленки раствором электролита. По этой причине сегодня активно продвигается идея характеристики эффективности работы фотовольтаических ячеек с привлечением метода определения краевых углов. Например, в статье [60] сообщалось о возможностях использования данного подхода при исследовании фотовольтаической ячейки CdTe / CdS.

Некоторыми исследователями экспериментально было показано, что гидрофильные шероховатые пленки халькогенидов тяжелых металлов, например, CdS, являются перспективными кандидатами на роль фотоанодов в фотовольтаических преобразователях солнечной энергии, а также было установлено, что увеличение гидрофильности способствует повышению фотогальванической активности пленок

CdS [23]. Разработка синтетических методик по созданию материалов с регулируемой смачиваемостью позволило бы конструировать ячейки с заданными рабочими характеристиками, однако, как уже было описано, ранее в п. 1.1.4, на данный момент в литературе таких методик не представлено.

Таким образом, пленки наночастиц CdS, наряду с пленками НЧ других полупроводников, широко используются в фотовольтаических ячейках. Предпочтительной фотогальванической системой являются гидрофильные шероховатые пленки, поверхность которых полностью смачиваются раствором электролита.

#### 1.4. Выводы по литературному обзору

На основании анализа литературных данных можно сделать следующие выводы.

- Тиомочевинный способ получения CdS является наиболее перспективным методом синтеза. В отличие от других классических сульфидизаторов, тиомочевина является терморегулируемым дозатором сульфид ионов, что дает дополнительные возможности в регулировании процессов синтеза, агрегации и роста частиц в объеме и на поверхности подложки.
- Наряду с другими стабилизаторами, использование обратных мицелл в качестве нанореакторов является наиболее удачным для получения стабильных золей НЧ CdS, и в будущем обратномицеллярный способ синтеза может быть использован для получения органозолей с частицами кинетически контролируемого размера. Существенным ограничением в разработке методики получения подобных материалов на данный момент является отсутствие данных о кинетике тиомочевинного синтеза CdS в обратномицеллярной среде, а также подходящего ингибитора для замораживания химического процесса.
- Метод CBD, в отличие от других классических способов выращивания пленок CdS, является недорогим, простым в реализации и дает больше возможностей с точки зрения контроля скорости реакции и динамики роста частиц на поверхности. Использование тиомочевины в качестве источника сульфидной серы, увеличивает возможности данного метода получения пленок CdS, и в перспективе такая техника может быть задействована для создания поверхностей с определенными нано- или микротекстурой и смачиваемостью. Реализации этой идеи мешают отсутствие информации о процессах объемной и поверхностной нуклеаций частиц CdS, а также их взаимном влиянии друг на друга в водно-аммиачной тиомочевинной среде.
- На данный момент в литературе не представлены значения параметров смачивания для гладкой химически однородной поверхности CdS. Отсутствие информации о смачиваемости гладкой поверхности CdS не позволяет применить классические теории Вентцеля, Касси-Бакстера, а также модели по оценке УСПЭ твердой поверхности к пленкам из НЧ CdS.
- Наночастицы CdS обладают фотокаталитическими и фотовольтаическими свойствами и активно используются для решения экологических проблем, а также в солнечной энергетике. Предпочтительными системами для фотокатализа являются стабильные органозоли частиц CdS, а для фотовольтаических приложений – шероховатые гидрофильные пленки НЧ CdS. Дальнейшее развитие фотовольтаических приложений требует создания материалов CdS с заданной морфологией рельефа и смачиваемостью, тогда как развитие технологии фотокатализа

лежит в создании фотокатализаторов с заданными свойствами: высокодисперсных систем CdS с частицами контролируемого размера.

## ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Приборы и материалы

#### Реактивы

В работе использовали: хлористый кадмий ( $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , ч.д.а.), тиомочевину (о.с.ч. 14-3), краситель «малахитовый зеленый» (ч.д.а.), а также соляную кислоту (х.ч.). В качестве растворителей были задействованы бидистиллированная вода, дистиллированная вода, формамид и диэтиленгликоль квалификации «х.ч.», а также аммиак водный, н-декан, толуол и ацетон квалификации «о.с.ч.». В работе использовали два типа ПАВ: Tergitol NP-4 с содержанием основного компонента более 99% фирмы «The Dow Chemical Company» и АОТ с содержанием основного компонента 99% фирмы «ALDRICH». В качестве подложек были задействованы чистые поверхности предметного стекла (ПАО «Стеклоприбор» 25.4·76.2 мм, толщина 1-1.2 мм), ИТО-стекла, матового стекла, пищевой фольги, полистирола, пластины металлического кадмия. Данные образцы предоставлены коллегами из лаборатории д.ф.-м.н., профессора А.В. Окотруба (ИНХ СО РАН).

#### Приборы

Для непрерывного фильтрования частиц CdS в водных растворах использовали специализированную фильтрующую систему BI-SFS (Brookhaven Inst. Corp, США), оснащенной мембранным политетрафторэтиленовым фильтром с размером пор 200 нм (Sartorius, Германия).

Эффективный гидродинамический диаметр, интенсивность светорассеяния и электрокинетический потенциал частиц определяли на спектрометрах NanoBrook Omni (Brookhaven, США) и 90Plus (Brookhaven, США).

Оптические спектры поглощения записывали на спектрофотометре UV-1700 (Shimadzu, Япония).

Для изучения фотокаталитических свойств НЧ в органозолях в качестве источника УФ излучения использовали УФ лампу «Хроматоскоп 3М» мощностью 100 Вт.

Исследования фототовольтаических свойств НЧ CdS проводились на фототовольтаической установке с полисульфидным электролитом, оснащенной прожектором ИО500 галогенной лампой (TDM Electric, мощностью 300 Вт), а также модулем АЦП Zet-lab 16 с программным обеспечением Zetpanel, связанного с ПК через USB-кабель.

Краевые углы на пленках CdS и чистых подложках измеряли на приборе OSA 15 PRO (Dataphysics, Германия), оснащенного измерительной видеосистемой с USB-камерой, а также светосильным измерительным объективом с настраиваемым углом наблюдения.

Содержание кадмия в обратных микроэмульсиях, а также в водных растворах определено в ИНХ СО РАН н.с. Н.Ф. Бейзель на атомно-абсорбционном спектрофотометре Z-8000 (Hitachi, Япония).

Изображения ПЭМ, а также дифрактограммы наночастиц CdS в органозолях получены в ИК СО РАН к.ф.-м.н. В.И. Зайковским на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония).

Исследование структуры НЧ проводилось в ИНХ СО РАН к.х.н. И.В. Корольковым на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK $\alpha$  излучение, Ni фильтр, диапазон 5 – 60 2 $\theta$ , шаг 0.03 2 $\theta$ , накопление в точке 20 с.).

Изображения СЭМ, а также EDX-анализ пленок CdS сделаны в ИНХ СО РАН к.х.н. Е.А. Максимовским на растровом электронном микроскопе Hitachi-3400N с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии «Oxford Instruments».

Спектры люминесценции записаны в ИНХ СО РАН к.ф.-м.н. М.И. Рахмановой на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon, S.A.S., Франция).

## 2.2. Синтез наночастиц CdS

*Синтез органозолой наночастиц CdS.* Стабильные органозоли с наночастицами CdS получали при смешивании двух равных объемов (5 мл) мицеллярных растворов Tergitol NP-4 в *n*-декане с исходными реагентами: тиомочевинной и CdCl<sub>2</sub>. Мицеллярные растворы реагентов готовили путем инъекционной солюбилизации 2 об. % водно-аммиачных растворов тиомочевинной и CdCl<sub>2</sub> в раствор Tergitol NP-4 в *n*-декане. Концентрация аммиака составляла 4 М, концентрации CdCl<sub>2</sub> и *Thio* в результирующем мицеллярном растворе были равны  $1.8 \times 10^{-3}$  и  $1.8 \times 10^{-2}$  М, соответственно.

Процесс роста наночастиц прерывали разбавлением реакционной смеси раствором АОТ в *n*-декане (1:1 по объему). Концентрации Tergitol NP-4 и АОТ были равными и составляли 0.25 М. Синтезы проводили при постоянной температуре, которую варьировали в диапазоне 313-333К.

*Синтез гидрозолой и пленок наночастиц CdS.* Частицы CdS получали при смешивании двух равных объемов (5 мл) водно-аммиачных растворов исходных реагентов: тиомочевинной и CdCl<sub>2</sub>. Концентрации CdCl<sub>2</sub> и *Thio* в результирующем растворе были равны  $1.5 \times 10^{-2}$  и  $1.5 \times 10^{-1}$  М, соответственно. Частицы CdS образовывались как в объеме водных растворов, так и на поверхности вертикально ориентированных подложках. В качестве подложек были задействованы: предметное стекло, ИТО-стекло, матовое стекло, полистирол. Температуру синтеза изменяли от 293 до 323К. Процесс роста наночастиц прерывали резким охлаждением реакционной смеси до комнатной температуры.

В ряде экспериментов исходные растворы и реакционную смесь фильтровали с помощью системы BI-SFS (Brookhaven Inst. Corp., США), оснащенной мембранным политетрафторэтиленовым (ПТФЭ) фильтром со средним размером пор 200 нм (фирмы Sartorius, Германия). Скорость потока составляла 7.8 мл/мин.

### 2.3. Исследование динамики роста наночастиц CdS

Как уже бы отмечено ранее в литературном обзоре, исследование динамики роста частиц в обратных микроэмульсиях, а также при отсутствии мицеллярных стабилизаторов, является сложной задачей.

В данной работе процессы роста частиц CdS в обратных мицеллах Tergitol NP-4 в *n*-декане и водно-аммиачных растворах исследовались в режиме *in situ* методами спектрофотометрии, ФКС и SLS. В качестве дополнительных методов характеристики роста частиц были задействованы методы ПЭМ и СЭМ. Более подробное описание экспериментальных методик по исследованию процессов роста частиц CdS представлено далее.

#### 2.3.1. Рост частиц CdS в объеме водных растворов и обратных микроэмульсий

**Исследования с помощью спектрофотометрии.** Кинетику тиомочевинного синтеза частиц CdS в обратных мицеллах Tergitol NP-4 в *n*-декане, а также в отсутствии ограниченного объема реакционной смеси изучали методом УФ-видимой спектроскопии.

Опыты проводили следующим образом. Растворы исходных реагентов, приготовленные по вышеописанным методикам (см. п. 2.2), предварительно термостатировали до заданной температуры. Затем растворы быстро смешивали между собой в объемном соотношении 1:1, полученную реакционную смесь переливали в измерительную кювету спектрофотометра и регистрировали изменение спектра экстинкции во времени. Отсчет времени реакции начинали с момента смешивания растворов исходных реагентов.

Электронные спектры поглощения наночастиц регистрировались в процессе синтеза *in situ* на спектрометре Shimadzu 1700 в кварцевых 1 см кюветах. Спектры экситонного поглощения соответствовали стандартным спектрам поглощения частиц CdS малого размера в золях с плохо разрешенным максимумом поглощения (рис. 11).

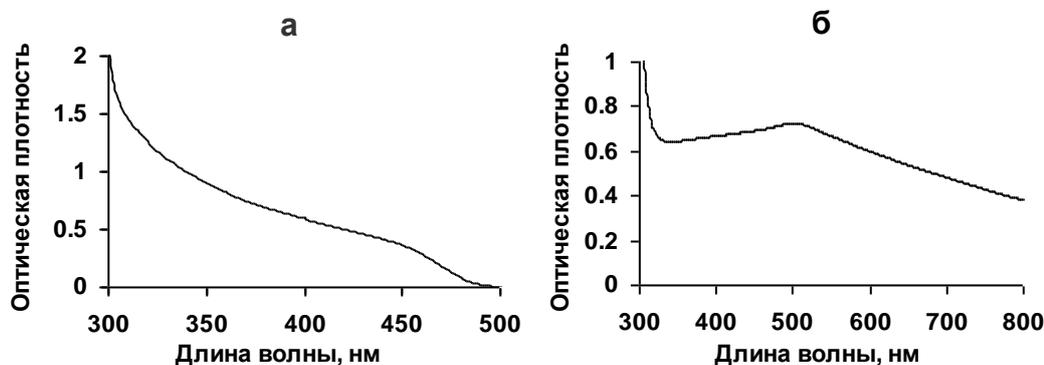
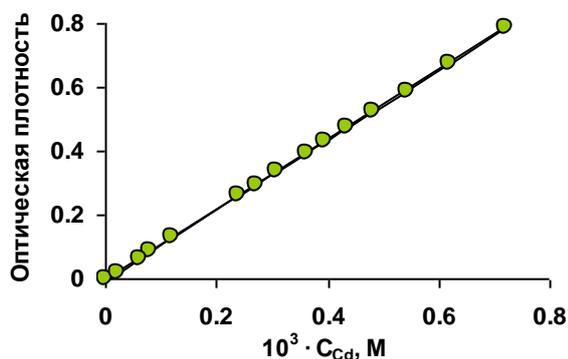


Рис. 11. Спектры экситонного поглощения наночастиц CdS в органозолях Tergitol NP-4 в *n*-декане (а) и водно-аммиачных растворах (б)

Согласно литературным данным, коэффициент экстинкции ( $\epsilon_{\text{CdS}}$ ) для CdS в аммиачно-тиомочевинной среде составит  $2.2 \cdot 10^3$  л/(моль·см) на длине волны 400 нм. Что касается обратных микроэмульсий Tergitol NP-4 в *n*-декане с НЧ CdS, то для этих систем коэффициент поглощения CdS не определен. По этой причине были проведены дополнительные эксперименты по оценке коэффициента экстинкции CdS в обратных мицеллах Tergitol NP-4 в *n*-декане.

Мицеллярные растворы  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Thio}$ , предварительно термостатированные до 323К, быстро смешивали между собой в объемном соотношении 1:1 и затем помещали в термостат на 5 часов. Процесс синтеза прерывали резким охлаждением реакционной смеси до комнатной температуры, после чего данная смесь делилась на две равные части.

Первый раствор использовали для построения калибровочной зависимости – для этого смесь постепенно разбавляли фоновым раствором 0.25 М Tergitol NP-4 в *n*-декане, при этом изменение оптической плотности относительно фонового раствора фиксировали с помощью спектрофотометрии ( $\lambda = 450$  нм). Эксперимент продолжали до достижения нулевых значений по оптической плотности. При этом полученная зависимость была линейной во всем диапазоне концентраций (рис. 12).



**Рис. 12.** Зависимость оптической плотности от концентрации Cd (II) ( $\lambda = 450$  нм,  $T = 298\text{K}$ )

Второй раствор задействовали для определения значения  $\epsilon_{\text{CdS}}$ . Для осаждения частиц CdS к раствору добавили ацетон в соотношении 2:1, а затем в течение 5 минут полученную смесь центрифугировали при  $1.5 \cdot 10^3$  об/мин. Далее осадок 5 раз промывали *n*-гептаном с последующим центрифугированием в тех же условиях, после чего 3 раза промывали водой и центрифугировали 30 минут при  $1.5 \cdot 10^3$  об/мин. Описанные процедуры позволили отделить частицы CdS от мицелл, а также от растворимых форм иона двухвалентного кадмия. Полученный осадок и наночастицы CdS, адгезированные на дне и стенках пробирки, растворяли с помощью нескольких порций 4 М HCl, после чего полученную смесь в 5 раз разбавили водой. Таким образом, конечная концентрация HCl составила 0.8 М. Полученный раствор Cd (II), анализировали с использованием растворов сравнения, содержащих кадмий в интервале 0.50 – 10.0 мкг/мл

с фоновым составом, идентичным раствору пробы, поэтому непосредственно перед анализом образец разбавили в 25 раз 0.8 М водным раствором HCl. Определение кадмия выполняли на атомно-абсорбционном спектрофотометре Z-8000 (Hitachi) в воздушно-ацетиленовом пламени; аналитическая длина волны 228.8 нм.

По точным концентрациям калибровочных растворов из калибровочной зависимости (рис. 12) было установлено значение коэффициента поглощения CdS в обратных мицеллах Tergitol NP-4 в *n*-декане: **1090 ± 17 л/(моль·см)**.

**Исследования методами ФКС и SLS.** Исследование динамики роста частиц CdS в обратных мицеллах Tergitol NP-4 в *n*-декане, а также в отсутствии ограниченного объема реакционной смеси изучали методами ФКС и SLS.

Опыты проводили следующим образом. Растворы исходных реагентов, приготовленные по вышеописанным методикам (см. п. 2.2), предварительно термостатировали до заданной температуры. Затем растворы быстро смешивали между собой в объемном соотношении 1:1, полученную реакционную смесь переливали в измерительную кювету спектрометра и регистрировали изменения гидродинамического диаметра частиц и интенсивности рассеянного света. Отсчет времени реакции начинали с момента смешивания растворов исходных реагентов.

Непосредственно перед измерениями размеров НЧ и интенсивности рассеянного света органозоли и гидрозоли очищали 5-8-ми кратным циклическим фильтрованием (при комнатной температуре) через ПТФЭ мембранный фильтр с диаметром пор 0.2 мкм (Sartorius, Германия) непосредственно в измерительную ячейку.

Эффективный гидродинамический диаметр НЧ, а также интенсивность рассеянного света в органозолях определяли в процессе синтеза *in situ* на спектрометре NanoBrook Omni (Brookhaven Inst., США). Мощность твердотельного лазера с длиной волны 640 нм составляла 35 мВт, рассеянные частицами фотоны детектировались под углом 90 ° к источнику излучения в 1 см стеклянных кюветах. Время накопления фотонов для одного измерения составляло 10 с.

Эффективный гидродинамический диаметр НЧ, а также интенсивность рассеянного света в водно-аммиачных растворах определяли в процессе синтеза *in situ* на спектрометре 90Plus (Brookhaven Inst., США). Измерения проводили на угле 90 ° в 1 см полистирольных кюветах спектрометром 90Plus фирмы Brookhaven Inst., США. Мощность твердотельного лазера (Lasermix) составляла 35 мВт, длина волны 658 нм; рассеянные фотоны накапливались высокочувствительным APD детектором (Perkin Elmer) в течение 10 с.

Автокорреляционная функция для всех систем обрабатывалась с использованием мономодального анализа по методу куммулянтов и полимодального анализа при помощи алгоритма Non-Negatively Constrained Least Squares (NNLS). Гидродинами-

ческий диаметр наночастиц рассчитывался из коэффициентов диффузии по уравнению Стокса-Эйнштейна для частиц сферической формы [146]. Значение диаметра определялось как среднее из 25-50 измерений.

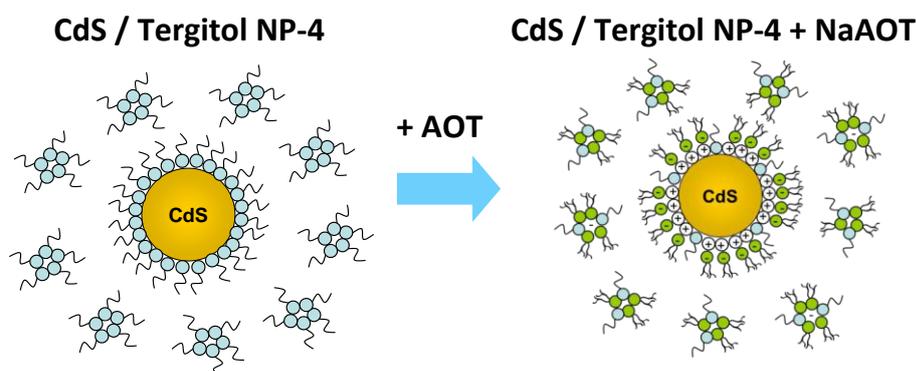
Среднюю интенсивность рассеянного света («статическое» (релеевское) рассеяние света) измеряли как число фотонов (килоимпульсов), попадающих на детектор в 1 секунду (кcps).

**Исследования с помощью ПЭМ.** Диаметр ядра наночастиц в органозолях также определяли *ex situ* с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 с максимальным разрешением 0.2 нм на точку.

Поскольку измерения ПЭМ в исходной реакционной смеси провести невозможно из-за избытка ПАВ, была проведена процедура пробоподготовки образцов. Пробоподготовка включала следующие этапы:

1. формирование поверхностного заряда на наночастицах CdS путем добавления АОТ в исходные микроэмульсии Tergitol NP-4 в *n*-декане;
2. электрофоретическое выделение жидкого концентрата наночастиц для отделения от избытков ПАВ;
3. многократное разбавление концентрата в чистом инертном растворителе;
4. измерение размеров НЧ CdS методом ПЭМ.

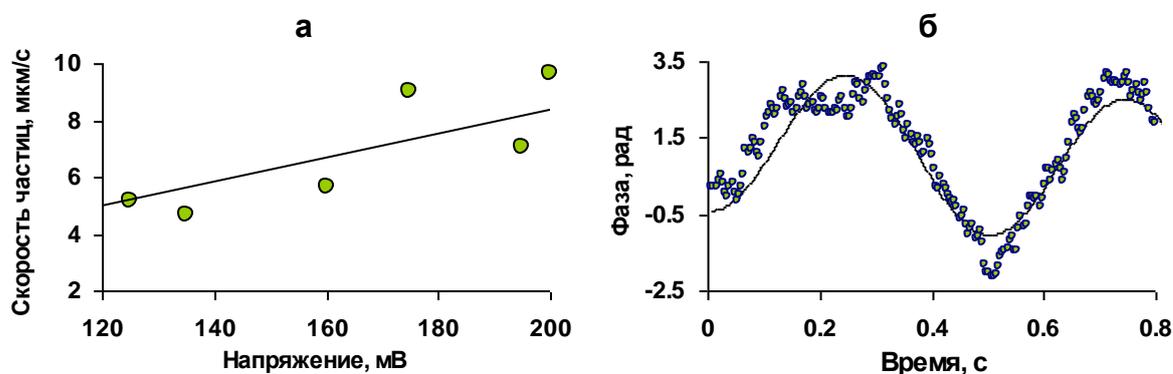
Помимо ингибирования химического процесса, ввод АОТ в реакционную смесь (в соотношении 1:1 по объему) способствует формированию поверхностного заряда на частицах CdS (рис. 13).



**Рис. 13.** Формирование поверхностного заряда на наночастицах CdS с добавлением АОТ

Методом PALS был измерен электрокинетический потенциал ( $\xi$ -потенциал) в полученных органозолях НЧ CdS. Измерения проводили под углом  $15^\circ$  в специальной ячейке SRR2, устойчивой к действию органических растворителей, с плоскопараллельными палладиевыми электродами с межэлектродным зазором 3.45 мм и площадью  $\sim 45 \text{ мм}^2$ . Измерения скорости движения наночастиц проводили в ручном режиме в диапазоне напряжений от 75 до 200 В (рис. 14 а, б). Для каждого напряжения среднее значение скорости определялось из 10 – 20 измерений. Для всех систем

зависимости скорости наночастиц от напряженности поля были линейными, что свидетельствовало о выполнимости критериев «истинного» (линейного) электрофореза [147]. Электрофоретическая подвижность определялась из угла наклона, а расчет  $\zeta$ -потенциала производился по формуле Дебая-Хюккеля.



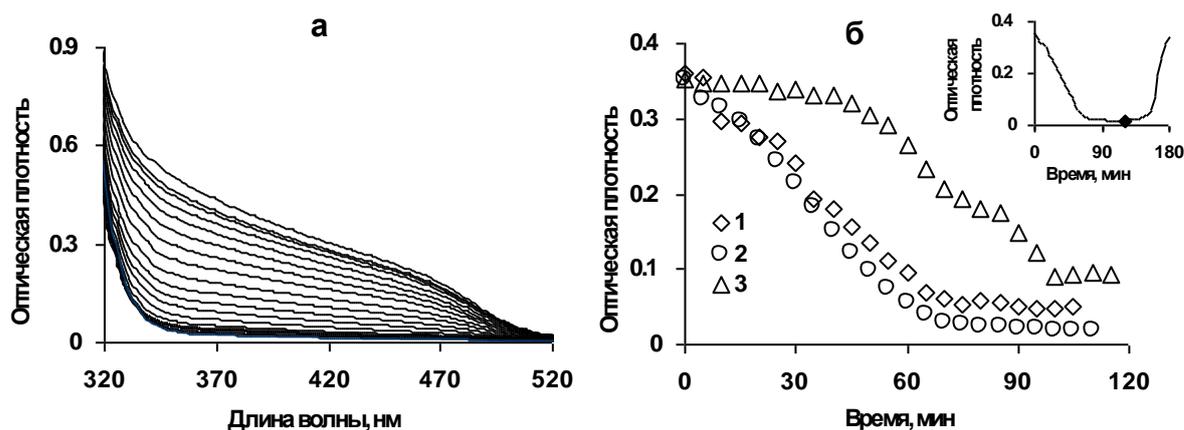
**Рис. 14.** Результаты измерения  $\zeta$ -потенциала и исследования кинетики электрофореза частиц CdS: зависимость скорости движения частиц от приложенного напряжения (*а*), зависимость фазового сдвига доплеровского сигнала от времени (*при напряжении 200 В*) (*б*)

Электрофоретическое концентрирование применялось для: 1) отделения наночастиц от избытка ПАВ, реагентов и побочных продуктов реакции; 2) увеличения концентрации наночастиц и 3) замены растворителя [10].

Для выбора оптимального режима электрофоретического концентрирования наночастиц CdS были апробированы два типа электрофоретических ячеек: с вертикальной и с горизонтальной ориентацией плоскопараллельных электродов. Площадь медных электродов составляла  $4.2 \text{ см}^2$  каждый; межэлектродный зазор – 0.8 см. Электроды размещались в 1 см спектрофотометрической кювете таким образом, чтобы не затенять диафрагмированное пространство кюветы. Ячейки с электродами располагались в кюветном отделении спектрофотометра UV-1700 (Shimadzu, Япония). На электроды подавалась разность потенциалов (70-600 В) от двух источников постоянного напряжения Б5-50 (Россия), соединенных последовательно. Динамика изменения оптической плотности в межэлектродном пространстве фиксировалась спектрофотометрически с интервалом измерений 5 минут.

Тестирование обеих ячеек показало их практически одинаковую эффективность. Оптическая плотность в межэлектродном пространстве при наложении поля непрерывно уменьшалась, процессы были полностью обратимы при смене полярности электродов (рис. 15 а, б). Однако при горизонтальной ориентации на электродах в процессе электрофореза формировалась довольно устойчивая гелеобразная пленка из наночастиц с хорошей адгезией к медной поверхности. В результате после электрофореза наночастицы плохо редиспергировались в растворителях. Поэтому предпочтение было отдано ячейкам с вертикальной ориентацией при постоянной смене полярности электродов. Жидкий концентрат наночастиц постепенно стекал с элект-

тродов на дно ячейки, где уже не подвергался воздействию поля, так как электроды не доходили на 2 мм до дна.



**Рис. 15.** Спектры кинетики электрофореза CdS при 200 В для систем с горизонтальными электродами (а), зависимость оптической плотности от времени (б) при 300 (1), 200 (2) и 150 В (3) для систем с горизонтальными электродами (вставка: зависимость оптической плотности от времени при 200 В, где заштрихованная точка соответствует смене полярности электрического поля)

Полученный жидкий концентрат (100 мкл) отбирали с помощью дозатора и разбавляли в 500 раз в толуоле для определения размеров наночастиц методом ПЭМ при концентрациях ПАВ, меньших критической концентрации мицеллообразования:  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  М [148]. Каплю полученного раствора наносили на мембрану и высушивали при комнатной температуре. Функцию распределения наночастиц по размеру строили из 100-200 измерений при различных увеличениях.

### 2.3.2. Рост частиц на поверхности подложек

Сравнительные исследования процессов роста НЧ CdS в объеме водно-аммиачных и обратномицеллярных растворов дополнены экспериментами по исследованию процессов роста частиц на поверхности подложек методами СЭМ и спектрофотометрией. При этом рассматривались несколько систем: ПГО-стекло, предметное стекло, матовое стекло и полистирол.

Непосредственно перед началом эксперимента все подложки (за исключением полистирола) были обезжирены в этиловом спирте и ацетоне, а затем промыты в дистиллированной воде, после чего с помощью пинцета были перенесены и вертикально зафиксированы внутри реакторов – полистирольных кювет (1 см, Kartell, Италия). В случае полистирола боковые стенки кювет служили подложками. Перед использованием новые кюветы тщательно промывали дистиллятом.

В термостат одновременно помещали 8 полистирольных кювет (вместе с подложками). Кюветы заполнялись одинаковым объемом реакционной смеси. Методика приготовления водных растворов исходных реагентов, а также реакционной смеси описана в п. 2.2. Для каждой системы через равные промежутки времени (30-90 ми-

нут, в зависимости от системы) вынимали по одной кювете, раствор сливали, подложки и кюветы тщательно промывали бидистиллятом, остатки бидистиллята сдували очищенным воздухом и высушивали при комнатной температуре. Синтез для всех систем проводили при  $T = 323\text{K}$ . Далее, полученные образцы исследовали с помощью спектрофотометрии и СЭМ.

Электронные спектры поглощения наночастиц регистрировались спектрофотометром Shimadzu 1700. Для полистирольных подложек спектры записывались после высыхания кювет с двух пар параллельных стенок, затем оптические плотности усреднялись (на длине волны 400 нм). Для остальных систем съёмка спектров поглощения проводилась непосредственно с поверхности подложек при соответствующих значениях длин волн (CdS/ обычное стекло – 496 нм, CdS/ матовое стекло – 493 нм, CdS/ ИТО-стекло – 408 нм).

Измерение размеров частиц на подложках проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения JEOL JSM 6700F. Образцы (с предварительно напыленным 3-5 нм слоем Au-Pd) сканировались как под прямым углом к поверхности, так и при повороте образца на угол 75 градусов. Функции распределения частиц по размерам строили по измерениям диаметров 100-500 частиц при различных увеличениях.

## 2.4. Определение выхода наночастиц CdS

**Обратные микроэмульсии.** Степень связывания Cd (II) в сульфидную форму ( $\alpha_{\text{CdS}}$ , %) в органозолях Tergitol NP-4 рассчитывалась из данных спектрофотометрии. Точная аналитическая концентрация НЧ CdS в органозолях рассчитывалась по закону Бугера-Ламберта-Бера при установленном значении  $\epsilon_{\text{CdS}}$ .

**Водные растворы.** Общее количество продуктов нуклеации CdS определяли следующим образом. Исходный раствор (синтез от 0.5 до 3 часов при 313 и 323 К, объемом 3.7 мл) вместе с седиментатом на дне ячейки из полистирольной кюветы переливали в пробирку, охлаждали льдом в течение 5–6 минут и центрифугировали 5 минут при  $1.5 \cdot 10^3$  об/мин. Затем осадок промывали небольшим количеством воды и снова центрифугировали. Описанные процедуры позволяют избавиться от растворимых комплексных форм иона Cd (II). Далее полученный осадок и наночастицы, адгезированные на дне и стенках измерительной кюветы, растворяли с помощью нескольких порций 4 М HCl, объединяли, переносили в мерную колбу и доводили водой до метки. Концентрация HCl в растворе после растворения осадков составляла 0.8 М.

Все растворы, включая исходный раствор хлорида кадмия (для сведения баланса и расчёта степени превращения), анализировали с использованием растворов сравнения, содержащих кадмий в интервале 0.50 – 10.0 мкг/мл с фоновым составом, идентичным растворам проб. Определение кадмия выполняли на атомно-абсорбционном спектрофотометре Z-8000 (Hitachi) в воздушно-ацетиленовом пламени; аналитическая длина волны 228.8 нм.

Для оценки количества CdS, образовавшегося только на боковых стенках кюветы, действовали следующим образом. По завершении синтеза суспензию сливали. Адгезированный на дне осадок растворяли в 0.15 мл 4 М HCl, осторожно вводимой и отбираемой микропипеткой, и отбрасывали. Затем CdS на боковых стенках кюветы растворяли в нескольких порциях 4 М HCl, переносили в мерную пробирку и доводили водой до объёма 5 – 10 мл. Концентрация HCl во всех растворах после растворения осадков составляла 0.8 М. Все растворы, включая исходный раствор CdCl<sub>2</sub>, анализировали в аналогичных условиях с помощью ААС.

Относительный выход по объемной нуклеации частиц CdS рассчитывался как разность полученных значений  $\alpha_{\text{CdS}}$ , %.

## 2.5. Исследование свойств пленок и наночастиц CdS в органозолях

Поскольку процессы формирования и роста частиц в объеме и на поверхности подложки во многом определяют физико-химические свойства конечных систем: пленок и свободных наночастиц CdS, – в рамках данной работы проведены дополнительные исследования по характеристике конечных пленок и органозолей НЧ.

### 2.5.1. Кристаллическая структура наночастиц CdS

Пленки CdS, а также свободные НЧ в органозолях, полученные при 323К, исследовали с помощью рентгенофазового анализа.

Рентгенофазовый анализ поликристаллов CdS проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 (CuK $\alpha$  излучение, Ni фильтр, диапазон 5 – 60° 2 $\theta$ , шаг 0.03° 2 $\theta$ , накопление в точке 20 с.). В качестве внешнего эталона использовали кремний. Образец для исследования готовили следующим образом: поликристаллы CdS истирали в агатовой ступке в присутствии *n*-гептана; полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы; после высыхания *n*-гептана образец представлял собой тонкий ровный слой (толщина ~100 мкм). Индексирование дифрактограммы проводили по данным картотеки PDF [149].

Кроме того, проведены дополнительные эксперименты по исследованию пленок CdS: проведен энергодисперсионный анализ, а также получены спектры люминесценции пленок CdS.

Энергодисперсионный рентгеновский анализ пленок CdS проводился на сканирующем электронном микроскопе Hitachi-3400N с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии «Oxford Instruments».

Спектры люминесценции образцов CdS снимали на спектрофлуориметре Fluorolog-3 (Horiba Jobin Yvon, S.A.S., Франция). Источником излучения служила ксеноновая лампа мощностью 450 Вт.

### 2.5.2. Смачиваемость пленок CdS: метод краевых углов

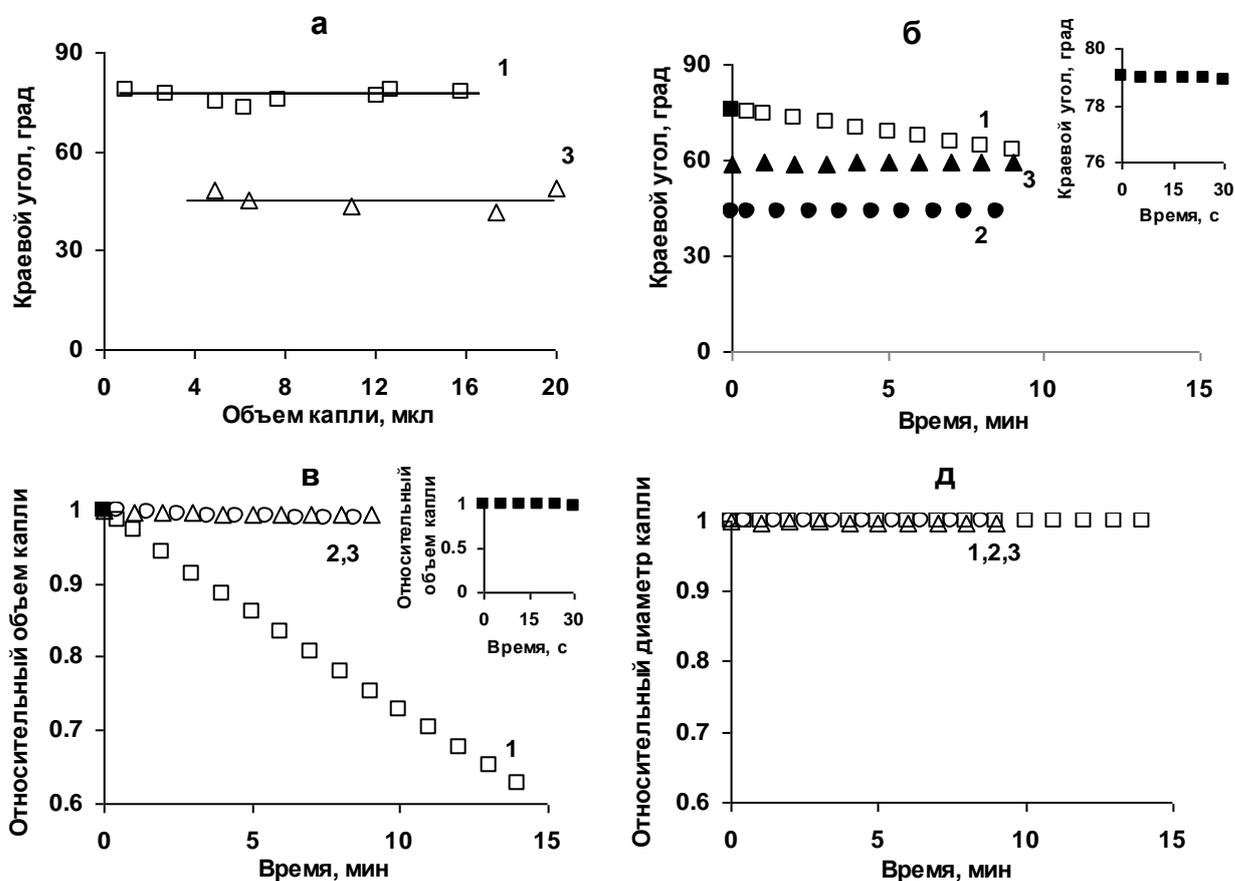
Измерения краевых углов на пленках CdS и различных подложках проводили на приборе OCA 15 PRO фирмы Dataphysics (Германия), оснащенном измерительной видеосистемой с USB-камерой, а также светосильным измерительным объективом с настраиваемым углом наблюдения. Все пленки CdS получены по выше описанной методике (см. п. 2.2) при  $T = 323\text{K}$ .

Капли формировали на открытом воздухе при температуре  $298\pm 1\text{K}$ . В качестве прикапывающих жидкостей задействовали комбинацию из 3 растворителей с разной полярностью: формамида, диэтиленгликоля и дистиллированной воды (табл. 3).

**Поверхностное натяжение и его составляющие для жидкостей  
с разной полярностью ( $T = 298K, p = 1 \text{ бар}$ ) [69]**

Жидкость	$E_{ж}^d, \text{ мН/м}$	$E_{ж}^n, \text{ мН/м}$	$E_{ж}, \text{ мН/м}$
Вода	26.00	46.80	$72.80 \pm 0.05$
Формаид	28.70	29.50	58.20
Диэтиленгликоль	$36 \pm 2$	$9 \pm 1$	$45.2 \pm 0.4$

В ходе оптимизации условий измерения было установлено, что в режиме лежащей капли, независимо от полярности растворителя, объем капли не влияет на значение краевого угла в диапазоне 1-20 мкл (рис. 16 а). Далее на поверхность высаживали капли одинакового объема (6 мкл).



**Рис. 16.** Смачивание полистирола водой (1), формаидом (2) и диэтиленгликолем (3): зависимость краевого угла от объема капли (а), изменения краевого угла от времени (б), зависимость относительного объема капли от времени (в), изменения относительного диаметра основания капли от времени (г) (черным цветом обозначены точки, используемые в расчетах; во вставках представлены данные для капель воды в первые секунды наблюдения)

В случае формаида и диэтиленгликоля значительного испарения капель растворителей не зафиксировано в течение 15 минут; об этом свидетельствует постоянство краевых углов, объема и площади контакта капли с поверхностью (рис. 16 а-г).

По этой причине все измерения углов смачивания формамида и диэтиленгликоля проводили в течение 9 минут.

Что касается воды, то здесь сразу после высаживания капли на твердую поверхность отмечается значительное падение краевого угла (рис. 16 б), обусловленное испарением; об этом свидетельствует уменьшение объема капли (рис. 16 в). По этой причине измерения для воды проводили в течение 30 секунд сразу после высаживания капли. Отметим, что площадь контакта капли с подложкой при этом не менялась (рис. 16 г), что свидетельствует о хорошей адгезии.

Для одной капли краевой угол определяли как среднее из 15-30 измерений; для характеристики поверхности капли формировали на 5 разных участках подложки. Полученные значения усредняли.

### **2.5.3. Фотокаталитическая активность наночастиц CdS**

В рамках данной работы проведено сравнительное исследование фотокаталитической активности «свободных» наночастиц (с диаметром 9 нм) в мицеллярном растворе АОТ в *n*-декане и наночастиц на полистирольной подложке (170 нм) в водном растворе. В качестве модели анализировалась фотодеструкция красителя «малахитового зеленого» [11], концентрация которого для всех систем составляла  $1.1 \cdot 10^{-6}$  М.

Каталитические свойства свободных наночастиц CdS исследовались следующим образом. Полученный концентрат наночастиц CdS редиспергировали в 10 мл раствора АОТ (0.25 М), и с помощью инъекционной солубилизации добавляли в него 100 мкл водного раствора красителя ( $1.1 \cdot 10^{-4}$  М). Солубилизационная емкость раствора красителя составила 1 об. %. В качестве раствора сравнения задействовали аналогичную систему (100 мкл раствора красителя в 10 мл раствора АОТ) без наночастиц CdS.

Каталитические свойства пленок CdS исследовались следующим образом. Пленки CdS погружали в водный раствор красителя «малахитового зеленого» ( $1.1 \cdot 10^{-6}$  М). В качестве раствора сравнения задействовали аналогичную систему без пленки CdS.

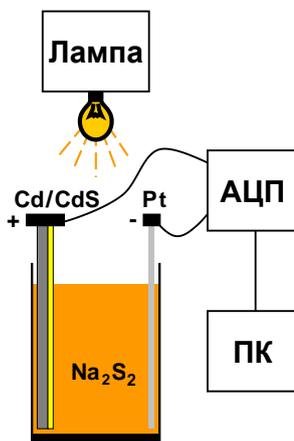
Все образцы располагались на расстоянии 7.5 см от источника УФ-излучения (УФ лампа «Хроматоскоп 3М» мощностью 100 Вт). Динамику процесса деструкции красителя контролировали по изменению оптической плотности во времени с помощью спектрофотометра Shimadzu 1700.

### **2.5.4. Фотовольтаические свойства наночастиц CdS**

Также сравнительное исследование фотовольтаических свойств наночастиц, полученных различными способами, проведено с помощью электрохимических ячеек

Cd/CdS/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>/Pt с полисульфидным электролитом (4 мл). Наночастицы CdS на проводящий Cd электрод (1.5 см<sup>2</sup>) высаживали следующим образом:

- синтезом в водном растворе (аналогично получению пленок CdS на полистирольных подложках, п. 2.2);
- электрофоретический концентрат наночастиц CdS (9 нм), полученных в мицеллах, наносили на электрод методом Doctor Blade, затем высушивали на воздухе в течение нескольких часов.



*Рис. 17.* Схема установки по исследованию фотовольтаических свойств пленок CdS

Полисульфидный электролит для фотовольтаической ячейки синтезировали следующим образом: в водный раствор Na<sub>2</sub>S (1 М) добавили порошок S<sub>(ТВ)</sub> до достижения такой же концентрации. Далее реакцию смесь перемешивали на магнитной мешалке в течение 2 дней при комнатной температуре.

Для измерения фотовольтаического отклика была собрана установка следующей конструкции (рис. 17). Система CdS / Cd выступала в качестве фотоанода. В качестве противоиэлектрода был использован платиновый электрод. Площадь каждого электрода составляла 1.5 см<sup>2</sup>. Оба электрода погружались вертикально в стеклянную ячейку размером 1 (см) × 1.5 (см) × 1.5 (см), заполненную полисульфидным электролитом. При этом электроды не соприкасались друг с другом и были разделены полисульфидным электролитом. Система освещалась сверху прожектором ИО500 галогенной лампой (TDM Electric, мощностью 300 Вт). Расстояние от источника до ячейки варьировалось от 10 до 20 см. ЭДС фотоэлемента определяли с помощью аналогово-цифрового преобразователя (АЦП) Zet-lab 16 с программным обеспечением Zetpanel, связанного с ПК USB-кабелем, и контролировали вольтметром В7-38.

## ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Закономерности роста наночастиц CdS в обратных мицеллах Tergitol NP 4 в *n*-декане

#### 3.1.1 Разработка кинетической модели

При мицеллярном синтезе НЧ CdS взаимодействие реагирующих между собой форм  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{S}^{2-}$  происходит в дисперсной водной фазе, образующейся в результате смешивания мицеллярных растворов на основе  $\text{CdCl}_2$  и Thio и равномерно распределенной по внутренним полостям обратных мицелл ПАВ. За счет быстрого межмицеллярного обмена состав дисперсной фазы непрерывно усредняется и является локально идентичным во всех обратных мицеллах. Поскольку среда дисперсной фазы водно-аммиачная и комплексы Cd (II) лабильны, в исходном состоянии реакционной смеси возможно наличие аммиачных и гидроксидных форм комплексов кадмия, среди которых при концентрации 4 М  $\text{NH}_3$  должны доминировать аммиакаты  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  [16].

Тиомочевина, как известно, в водных растворах подвержена гидролитическому разложению до сероводорода и цианамиды (также возможно образование аммиака и мочевины), в щелочных средах, соответственно, до  $\text{S}^{2-}$  и  $\text{CN}_2^{2-}$  (54), однако глубина превращения на момент смешивания свежеприготовленных мицеллярных растворов реагентов не должна быть большой, судя по константе равновесия [29]:

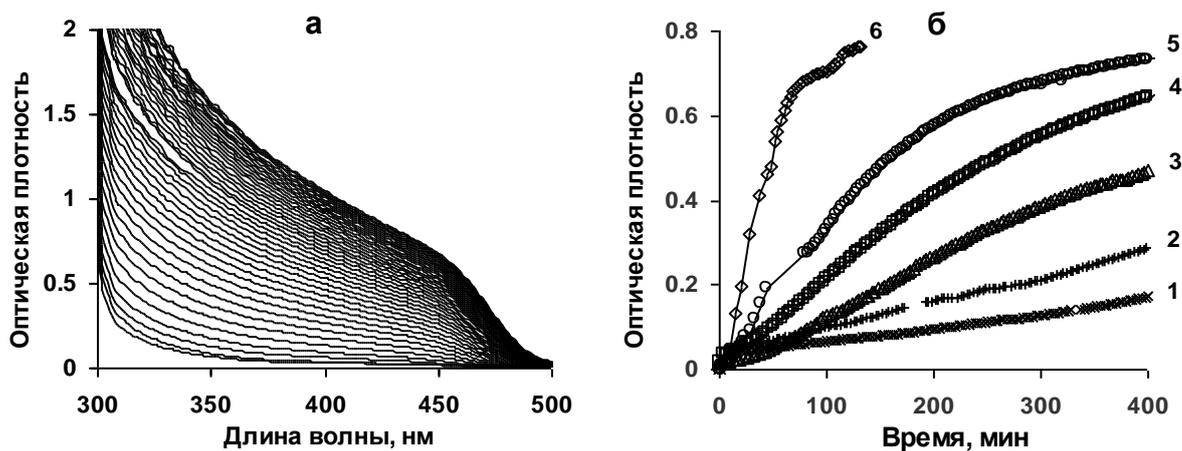


Таким образом, брутто-реакцию получения CdS в нашем случае можно представить в следующем общем виде:



О механизме реакции (55) в настоящее время нет единого мнения. С учетом процессов, рассмотренных выше [55], и способности Cd (II) к комплексообразованию с Thio для реакции (55) возможны два принципиально различных маршрута, которые условно можно обозначить как «ионный» и «координационный».

По первому из них некая определенная форма Cd (II) – исходная  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  или иная, связанная с ней через лабильные равновесия комплексообразования, – реагирует с  $\text{S}^{2-}$ , возникающим за счет гидролиза Thio по реакции (54). По второму маршруту CdS получается в результате распада тиомочевинного комплекса, образовавшегося при взаимодействии формы Cd (II) непосредственно с Thio.



**Рис. 18.** Кинетические исследования: эволюция спектра поглощения реакционной смеси в процессе синтеза наночастиц CdS (сканирование спектра во времени от 4.5 до 553.5 мин с шагом 3 мин,  $T = 323\text{K}$ ) (а), кинетические кривые при  $\lambda = 450\text{ нм}$  и разных температурах (б): 313 (1), 318 (2), 321 (3), 323 (4), 328 (5) и 333К (6)

На рис. 18 а, б приведены типичная картина эволюции спектра реакционной смеси в процессе роста НЧ CdS и кинетические кривые в координатах «текущая экстинкция раствора ( $A_t$ ) на фиксированной длине волны ( $\lambda$ ) – время ( $t$ )» при разных температурах ( $T$ ). Наличие индукционного периода и s-образная форма кривых позволяют предположить, что процесс формирования НЧ контролируется химической реакцией и имеет автокаталитический характер. Автокаталитическая природа процесса образования золя сульфида кадмия из соли кадмия и тиомочевины в водном растворе аммиака была отмечена уже в одной из первых работ по кинетике данной реакции [17]. В этом прослеживается аналогия с процессами роста НЧ благородных металлов [34, 37, 38, 47, 150, 151], в случае которых начальный участок кинетической кривой, соответствующий индукционному периоду, связан со стадией образования зародышей НЧ в растворе, а следующий по времени участок – со стадией роста зародышей за счет реакции прекурсоров (исходных форм реагентов) на их поверхностях, площади которых непрерывно увеличиваются, что и обуславливает автокаталитический характер процесса; при этом новые зародыши на второй стадии не образуются. Подход, разработанный ранее применительно к росту наночастиц Au и Ag [34, 37, 38], в данной работе был использован для обработки кинетических данных для роста наночастиц CdS.

Кинетическая модель предполагала, что скорости стадий образования и роста зародышей лимитировались скоростью реакции (55), протекавшей, соответственно, гомогенно в растворе или гетерогенно на поверхности растущих НЧ CdS. В условиях псевдо-первого порядка по Cd при соотношении аналитических концентраций в дисперсной фазе  $c'_{\text{Cd}} < c'_{\text{Thio}}$ ,  $c'_{\text{NH}_3}$ ,  $c'_{\text{OH}}$  реакцию (55) можно схематично записать как (56) и представить стадии процесса следующим образом:

1. образование зародышей –



2. рост зародышей –



Константы скорости  $k_1^*$  и  $k_2^*$  являлись эффективными величинами, функциями фиксированных концентраций  $\text{Thio}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{OH}^-$ , а также констант, имевшихся в системе равновесий с участием этих компонентов и  $\text{Cd}(\text{II})$  [16]. Кинетическое уравнение для расхода  $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  по аналогии с формально-кинетической моделью, представленной в [47], имело вид (59):

$$-d[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]'_t / dt = k_1^* \cdot [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]'_t + k_2^* \cdot [\text{CdS}]'_t \cdot [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]'_t \quad (59).$$

Измеряемыми величинами в кинетических опытах являлись экстинкции  $\text{CdS}$  в мицеллярном растворе: текущая  $A_t$  и предельная  $A_{\max}$  при  $t = \infty$ . Прочие компоненты реакционной смеси практически не поглощали свет в видимой области спектра. Незначительная начальная экстинкция  $A_0$  при  $t = 0$  не превышала уровня  $\sim 10^{-2}$  и была обусловлена неполной компенсацией фонового поглощения при измерении относительно  $n$ -декана.

С учетом материального баланса для кадмия  $c'_{\text{Cd}} \approx [\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]'_t + [\text{CdS}]'_t$ , где  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}]'_t$  и  $[\text{CdS}]'_t$  – текущие концентрации в дисперсной водной фазе, а также связей  $A_t$  и  $A_{\max}$  с концентрациями в мицеллярном растворе ( $[\text{CdS}]_t$ ,  $c_{\text{Cd}}$ ) и дисперсной водной фазе ( $c'_{\text{Cd}}$ ,  $[\text{CdS}]'_t$ ), выраженных равенствами  $A_t - A_0 = \varepsilon_{\text{CdS}} \cdot l \cdot [\text{CdS}]_t = \varepsilon_{\text{CdS}} \cdot l \cdot [\text{CdS}]'_t \cdot V_s / V_0$  и  $A_{\max} - A_0 = \varepsilon_{\text{CdS}} \cdot l \cdot c_{\text{Cd}} = \varepsilon_{\text{CdS}} \cdot l \cdot c'_{\text{Cd}} \cdot V_s / V_0$ , уравнение (59) было трансформировано в выражение (60):

$$d \ln(A_{\max} - A_t) / dt = -\{k_1^* + k_2^* \cdot c_{\text{Cd}} \cdot (V_0 / V_s)\} + \{k_2^* / (\varepsilon_{\text{CdS}} \cdot l)\} \cdot (V_0 / V_s) \cdot (A_{\max} - A_t) \quad (60);$$

Из уравнения (60) было получено уравнение линейной регрессии (61), применявшееся для обработки кинетических зависимостей  $A_t$  от  $t$  и имевшее в качестве переменных  $x_1 = t$  и  $x_2 = \int (A_{\max} - A_t) \cdot dt$  (численный интеграл в пределах от 0 до  $t$ ), а параметров –  $a_0 = \ln(A_{\max} - A_0)$ ,  $a_1 = -\{k_1^* + k_2^* \cdot c_{\text{Cd}} \cdot (V_0 / V_s)\} = -(k_1^* + k_2^* \cdot c'_{\text{Cd}})$ ,  $a_2 = \{k_2^* / (\varepsilon_{\text{CdS}} \cdot l)\} \cdot (V_0 / V_s) = k_2^* \cdot c'_{\text{Cd}} / (A_{\max} - A_0)$ :

$$\ln(A_{\max} - A_t) = a_0 + a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 \quad (61);$$

$$A_t = A_{\max} - (A_{\max} - A_0) \cdot (1 + \beta) / \{1 + \beta \cdot e^{a_1 t}\} \quad (62),$$

где  $\alpha = k_1^* + k_2^* \cdot c'_{\text{Cd}}$  и  $\beta = k_1^* / (k_2^* \cdot c'_{\text{Cd}})$ .

На основании найденных значений параметров  $a_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$  из системы уравнений (60), (61) и (62) рассчитывались эффективные константы скорости  $k_2^* = a_2 \cdot e^{a_0} / c'_{\text{Cd}}$  и  $k_1^* = -(a_1 + a_2 \cdot e^{a_0})$ .

При температурах 313 и 318К скорость формирования НЧ была низкой, из-за чего глубина процесса за время измерений оказалась недостаточной для корректной

обработки данных и определения констант. Параметры и константы, полученные при четырех более высоких температурах, представлены в табл. 4. Кинетические кривые в виде линий, рассчитанные с использованием значений констант по интегральному уравнению (62), удовлетворительно описывали экспериментальные точки, обозначенные маркерами (рис. 18 б). Оценки эффективных энергий активации стадий по значениям констант при 321, 323, 328, и 333К составили  $E_{a1}^* \approx 156$  кДж/моль для образования зародышей и  $E_{a2}^* \approx 149$  кДж/моль для роста НЧ [152, 153].

Т а б л и ц а 4

Кинетические параметры химического процесса

Параметр	$T = 333\text{K}$	$T = 328\text{K}$	$T = 323\text{K}$	$T = 321\text{K}$
$a_0$	$-0.19 \pm 0.04$	$-0.26 \pm 0.02$	$-0.26 \pm 0.01$	$-0.22 \pm 0.01$
$a_1 \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$-33 \pm 7$	$-9.57 \pm 0.09$	$-6.34 \pm 0.04$	$-3.59 \pm 0.04$
$a_2 \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	$21 \pm 13$	$6.4 \pm 0.4$	$5.1 \pm 0.1$	$2.3 \pm 0.1$
$A_{\text{max}} - A_0$	$0.82 \pm 0.03$	$0.77 \pm 0.01$	$0.767 \pm 0.005$	$0.802 \pm 0.003$
$k_1^* \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	15.2	4.73	2.46	1.75
$k_2^*, \text{M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$	0.488	0.108	0.086	0.051

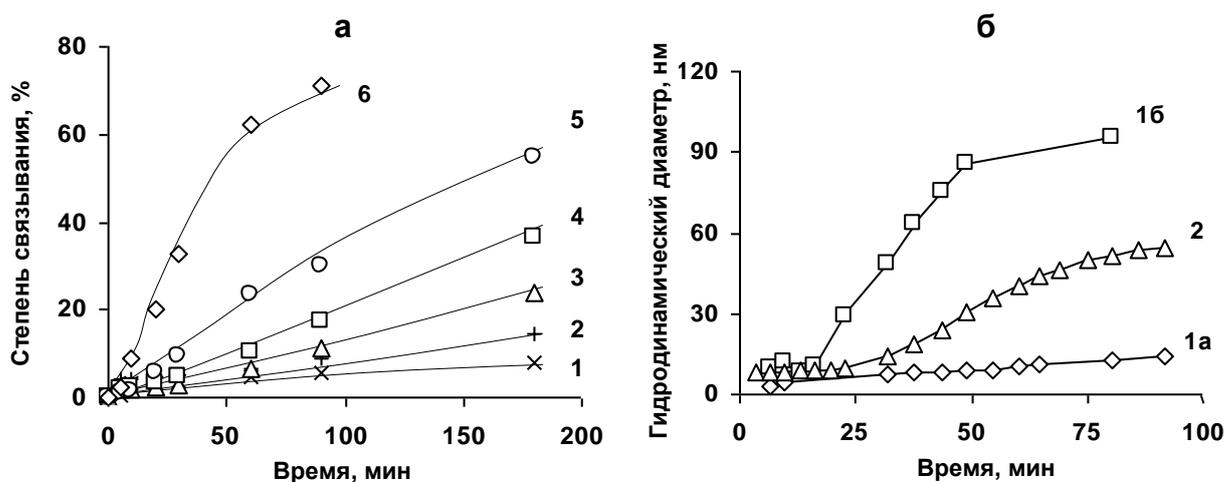


Рис. 19. Рост частиц CdS в органозолях: степень связывания Cd (II) в сульфид в органозолях ( $T = 313$  (1), 318 (2), 321 (3), 323 (4), 328 (5) и 333К (6)) (а), зависимости гидродинамического диаметра частиц от времени синтеза при  $T = 323\text{K}$  (1а – мода «пустых» мицелл, 1б – мода наночастиц CdS в полимодальном распределении, 2 – мономодальное распределение) (б)

Исходя из данных спектрофотометрии, проведена оценка степени превращения  $\alpha_{\text{CdS}}$  в органозолях в температурном диапазоне 313-333К (рис. 19 а). Результаты оценки показывают, что процесс образования CdS в обратных мицеллах протекает непрерывно, а на третий час синтеза  $\alpha_{\text{CdS}}$  достигает от 8 до 68 % в зависимости от температуры.

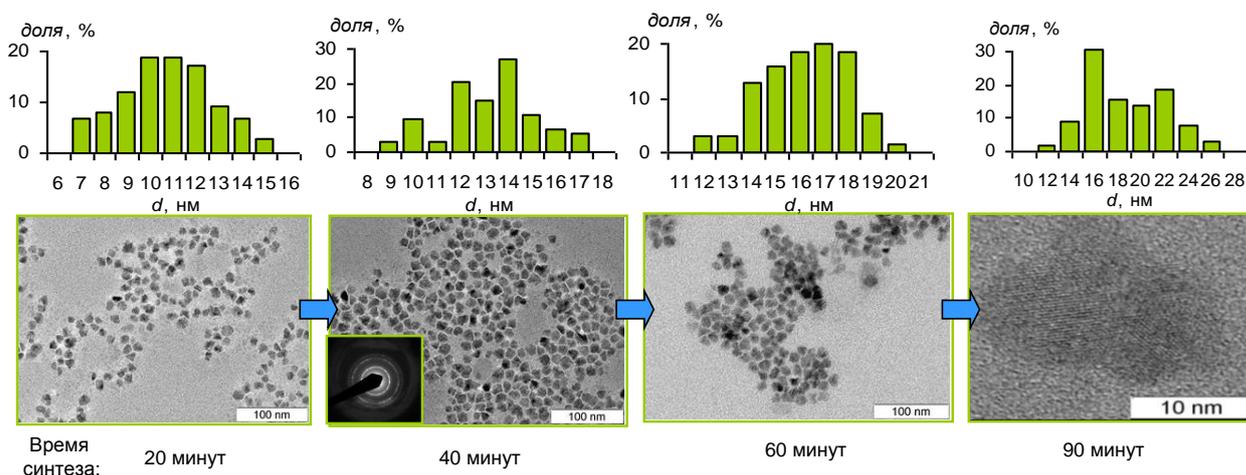
### 3.1.2. Динамика роста частиц в мицеллярных органозолях

Предложенная кинетическая модель согласуется с результатами ФКС при 323К, полученными в режиме *in situ*. На рис. 19 б приведены результаты моно- и полимодального анализа автокорреляционной функции. На начальном этапе изменения гидродинамического диаметра практически незаметны. Такое поведение вполне согласуется с результатами спектрофотометрии: на этой стадии формируются зародыши наночастиц, размер которых меньше размеров мицелл Tergitol NP-4 в *n*-декане. Далее, спустя 17-20 минут от начала синтеза, наблюдается постепенный рост частиц за счет образования CdS на поверхности сформировавшихся зародышей.

Полимодальный анализ четко фиксирует две моды: частицы малого и практически неизменного во времени размера и большие частицы, диаметр которых непрерывно увеличивается и достигает почти 100 нм. Согласно результатам холостого эксперимента, диаметр частиц первой моды близок к диаметру «пустых» мицелл Tergitol NP-4, содержащих 2 об. % водной псевдофазы (~10 нм), поэтому первую моду можно смело отнести к «пустым» мицеллам.

Со второй модой ситуация гораздо сложнее. Как уже было отмечено ранее, мицеллы способны адсорбироваться на поверхности наночастиц и формировать таким образом развитый адсорбционный слой [10, 35]. По этой причине для идентификации второй моды полимодального распределения (рис. 19 б) методом неводного электрофореза был получен концентрат НЧ CdS, соответствующий 90 минутам синтеза при 323К. Далее, для системы «90 минут» провели «реконструкцию» исходной системы – к концентрату НЧ, разбавленному в *n*-декане, добавили Tergitol NP-4 так, что его конечная концентрация соответствовала концентрации ПАВ в реакционной смеси (~0.25 М). ФКС показал наличие двух мод: 4.2 и 105.5 нм. Первая мода соответствует «пустым» мицеллам, согласно проведенному выше холостому опыту, вторая мода – частицам CdS, окруженным развитым адсорбционным слоем мицелл, и является суммой диаметра наночастицы и удвоенной толщины адсорбционного слоя ПАВ, состоящего из пустых мицелл ПАВ [35]. Таким образом, значения второй моды сильно завышены и лишь качественно описывают динамику роста частиц в обратных мицеллах Tergitol NP-4 в *n*-декане.

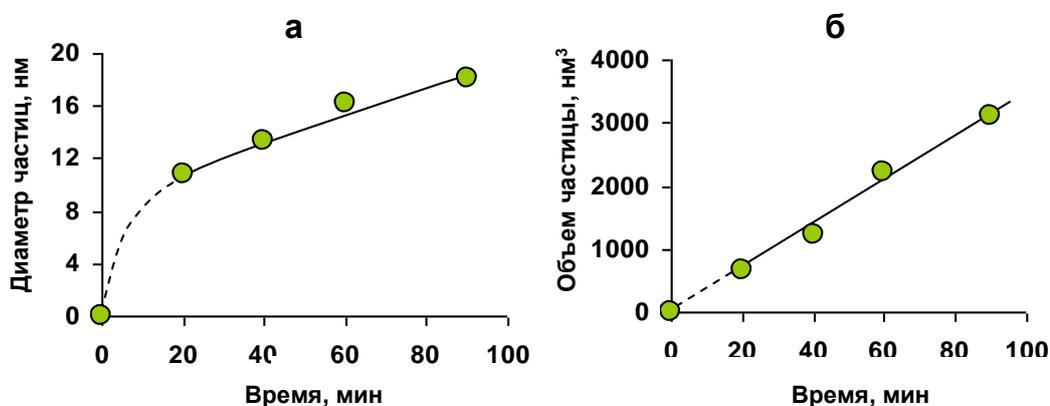
Для определения диаметра наночастиц без адсорбционного слоя процесс роста наночастиц прерывали разбавлением реакционной смеси раствором АОТ в *n*-декане. Согласно результатам PALS, добавление АОТ привело также и к формированию поверхностного заряда на наночастицах CdS ( $\xi$ -потенциал  $6.1 \pm 0.8$  мВ). Наличие поверхностного заряда позволило провести неводный электрофорез, выделить частицы CdS из реакционной среды и измерить их размер методом ПЭМ (рис. 20).



**Рис. 20.** Динамика роста частиц CdS в органозолях (во вставке приведена дифрактограмма НЧ CdS, полученных в результате синтеза при 323 К в течение 40 минут)

Диаметры частиц, полученные с помощью ПЭМ, позволяют отследить динамику роста частиц с увеличением времени синтеза. Из данных, представленных на рис. 21 а, отчетливо видно, что в первые 20 минут синтеза имеет место резкое укрупнение частиц, а затем, от 20 до 90 минут синтеза, мы можем отследить тенденцию линейного роста диаметра с увеличением времени. Это также подтверждает нашу кинетическую модель, представленную ранее (см. п. 3.1.1): в первые минуты синтеза идет стадия 1 – формирование зародышей частиц CdS – после чего начинается автокаталитический рост частиц.

Следует также отметить, что согласно данным полимодального анализа ФКС размер полярных полостей пустых мицелл остается постоянным в процессе синтеза и составит 4.7 нм, тогда как, по результатам ПЭМ (рис. 21 а) размер частиц CdS непрерывно увеличивается и на 90 минуте синтеза достигает 18.1 нм. Этот факт объясняется тем, что слой поверхностноактивного вещества Tergitol NP-4 не является жестким и растягивается в процессе роста наночастиц.



**Рис 21.** Динамики роста диаметра (а) и объёма (б) частиц CdS с увеличением времени синтеза

Исходя из экспериментальных значений диаметров частиц CdS, полученных с помощью ПЭМ, были вычислены их объёмы ( $V_{1ч}$ ), при этом здесь и в последующих

расчетах предполагалось, что частицы имеют сферическую форму. Зависимости объема частиц от времени синтеза являются линейными во всем временном диапазоне (рис. 21 б), что говорит о монотонном характере укрупнения частиц. При этом скачкообразное увеличение диаметра агрегатов на начальном этапе синтеза в масштабах объемов частиц практически не наблюдается, поскольку объем зародышей CdS пренебрежимо мал по сравнению с объемами растущих частиц.

Дополнительные рентгеноструктурные исследования показали, что растущие частицы являются нанокристаллами. Методом РФА установлено, что частицы CdS в органозолях имеют кристаллическую решетку (рис. 20) и являются поликристаллическими. Более детальное исследование кристаллической структуры показало преобладание нанокристаллов с кубической модификацией решетки.

Данные ПЭМ позволяют получить дополнительную информацию касательно второй стадии, а именно: автокаталитического роста частиц CdS при  $T = 323\text{K}$ . В частности были рассчитаны скорости прироста наночастиц по диаметру ( $dd/dt = (1.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-3}$ , нм/с) и объёму ( $dV_{1ч}/dt = (6 \pm 1) \cdot 10^{-1}$ , нм<sup>3</sup>/с). Кроме того, используя справочные значения молярной массы и плотности CdS ( $\rho = 4.88$  г/см<sup>3</sup>), а также коэффициента экстинкции ( $\epsilon_{\text{CdS}}$ ) и оптической плотности CdS ( $A_t$ ), установленных экспериментальным путем при  $T = 323\text{K}$  (см. п. 2.3.1), провели оценку скорости численного прироста частиц ( $dN/dt = 12 \pm 1$ , с<sup>-1</sup>) и вычислили их численную концентрацию в объеме органозолей ( $N_v$ , л<sup>-1</sup>) по уравнениям (63) и (64):

$$N_v = A_t \cdot M_{\text{CdS}} / (\epsilon_{\text{CdS}} \cdot l \cdot \rho \cdot V_{1ч}) \quad (63);$$

$$dN/dt = \rho \cdot N_A \cdot (dV_{1ч}/dt) / M_{\text{CdS}} \quad (64).$$

При этом длина оптического пути ( $l$ ) составляла 1 см. Следует отметить, что численные концентрации частиц CdS, рассчитанные по диаметрам ПЭМ, практически не менялись во временном интервале от 20 до 90 минут синтеза и составили  $4.6 \cdot 10^{15}$  л<sup>-1</sup>. Постоянство концентраций свидетельствует о том, что на второй стадии новых зародышей CdS уже не формируется, и также подтверждает нашу кинетическую модель. Таким образом, разработанная кинетическая модель корректно описывает динамику роста частиц CdS в обратномицеллярной среде Tergitol NP-4 / *n*-декан.

Представленная кинетическая модель может быть использована для оценки фактического размера наночастицы CdS, растущей в обратных мицеллах Tergitol NP-4 в *n*-декане.

Значение диаметра растущей частицы связано с текущей экстинкцией мицеллярного раствора НЧ на  $\lambda = \text{const}$ . По завершении процесса роста средний диаметр НЧ достигает предельного значения  $d_{\text{max}}$ , которое может быть найдено по данным ПЭМ, и  $[\text{CdS}]_t = c_{\text{Cd}}$ . В таком случае, среднее число молекул CdS в одной частице будет  $n = \pi d_{\text{max}}^3 / (6V_{\text{CdS}})$ , где  $V_{\text{CdS}}$  – объем молекулы CdS, а концентрация НЧ в мицел-

лярном растворе, остающаяся неизменной в ходе процесса с момента образования зародышей,  $-c_{\text{НЧ}} = c_{\text{Cd}}/\mathbf{n} = c_{\text{Cd}} \cdot V_{\text{CdS}}/(\pi d_{\text{max}}^3)$ .

Текущие величины  $[\text{CdS}]_t$  и  $d_t$  связаны между собой равенством  $[\text{CdS}]_t = \{\pi d_t^3/(6V_{\text{CdS}})\} \cdot c_{\text{НЧ}} = c_{\text{Cd}} \cdot (d_t/d_{\text{max}})^3$ , что позволяет выразить  $A_{\text{max}} - A_0 = \epsilon_{\text{CdS}} \cdot l \cdot c_{\text{Cd}}$ ,  $A_t - A_0 = \epsilon_{\text{CdS}} \cdot l \cdot [\text{CdS}]_t = \epsilon_{\text{CdS}} \cdot l \cdot c_{\text{Cd}} \cdot (d_t/d_{\text{max}})^3$ , а также  $(A_t - A_0)/(A_{\text{max}} - A_0) = (d_t/d_{\text{max}})^3$  и получить уравнение связи (65), где  $b = d_{\text{max}}^3/(A_{\text{max}} - A_0)$ .

$$d_t^3 = b \cdot (A_t - A_0) \quad (65).$$

Таким образом, на основании (62) и (65) аналитическое выражение для расчета размера НЧ в любой момент времени процесса с использованием эффективных констант скорости стадий имеет вид (66):

$$d_t^3 = d_{\text{max}}^3 \cdot \beta \cdot \{e^{a \cdot t} - 1\} / \{1 + \beta \cdot e^{a \cdot t}\} \quad (66).$$

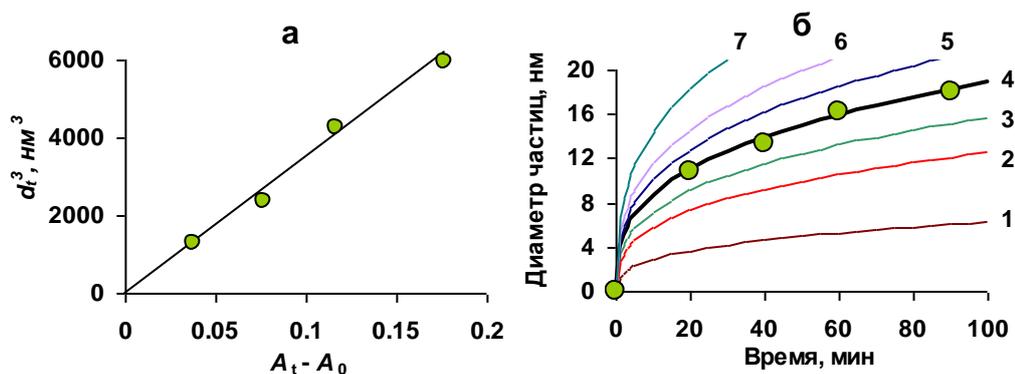
Для оценки значения  $d_{\text{max}}$ , размеры НЧ CdS, полученные с помощью ПЭМ, были сопоставлены с диаметрами, рассчитанными с использованием кинетических констант. Проверка показала, что уравнение (62) хорошо выполняется: между экспериментальными значениями  $d_t^3$ , определенными по данным ПЭМ при  $t = 20, 40, 60$  и  $90$  мин при комнатной температуре, и значениями  $(A_t - A_0)$ , рассчитанными для тех же моментов времени при  $T = 323\text{K}$  и  $\lambda = 450$  нм с использованием найденных кинетических параметров, наблюдались линейные корреляции с коэффициентами корреляции  $R > 0.99$  (рис. 22 а, табл. 5). Полученные значения параметра  $b$  и  $(A_{\text{max}} - A_0)$  для 323K (табл. 4) позволили оценить предельный размер НЧ CdS  $d_{\text{max}} = \{b \cdot (A_{\text{max}} - A_0)\}^{1/3}$ :  $30 \pm 14$  [152, 153].

Т а б л и ц а 5

#### Данные по оптической плотности и размерам частиц

$t$ , мин	$A_t - A_0$	$d_t$ , нм	$d_t^3$ , нм <sup>3</sup>
20	0.038	10.8	1260
40	0.077	13.3	2353
60	0.117	16.2	4252
90	0.177	18.1	5930
			$R = 0.999$ $b = (3.4 \pm 0.3) \cdot 10^4$

❖ Значения  $A_t - A_0$  вычислены для  $\lambda = 450$  нм и  $T = 323\text{K}$ ,  $d_t$  определены методами ПЭМ при  $T = 323\text{K}$ ; погрешности  $b$  представлены в виде доверительных интервалов для доверительной вероятности  $P = 0.95$ .



**Рис. 22.** Сопоставление данных ПЭМ и спектрофотометрии: корреляции вычисленных ( $A_t - A_0$ ) экспериментальными  $d_t^3$  по данным ПЭМ (условия представлены в табл. 5) (а); рассчитанные зависимости диаметра частиц CdS в органозолях (при  $d_{\text{max}}$  10 (1), 20 (2), 25 (3), 30 (4 – соответствует данным ПЭМ), 35 (5), 50 нм (6)) (б)

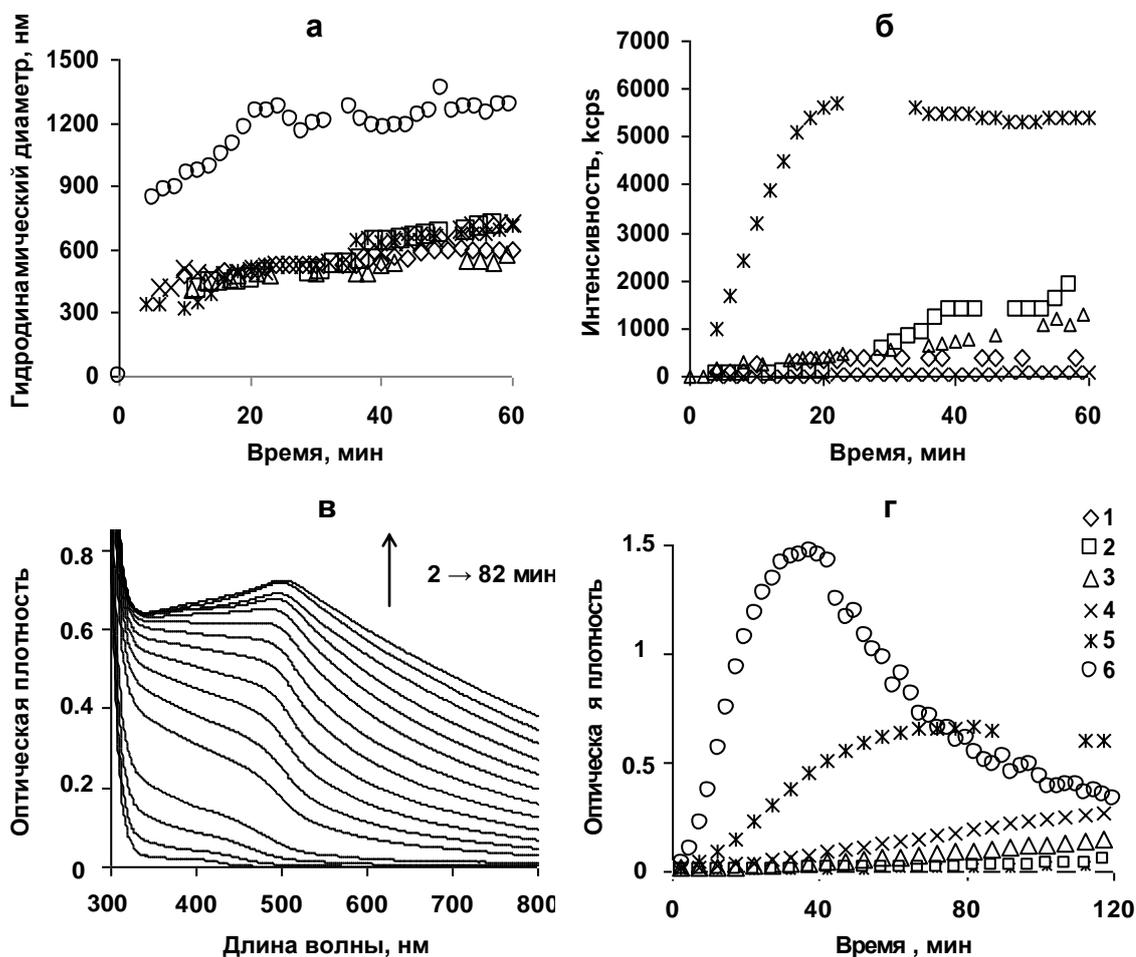
С другой стороны, построение расчетных кривых уравнения (66) при различных значения  $d_{\text{max}}$  также показало, что экспериментальные данные ПЭМ хорошо описываются временной зависимостью диаметра мицелл при  $d_{\text{max}} = 30$  нм (рис. 22 б).

При известном значении  $d_{\text{max}}$  полученные зависимости (62) и (66) позволяют описать экспериментально наблюдаемые зависимости  $A_t$  и  $d_t$  с помощью эффективных констант в рамках предложенной кинетической модели образования и роста наночастиц CdS, что открывает возможности для получения органозолей CdS с частицами заданного размера.

## 3.2. Формирование частиц в водных средах

### 3.2.1. Рост и коагуляция наночастиц CdS в объеме водно-аммиачного раствора

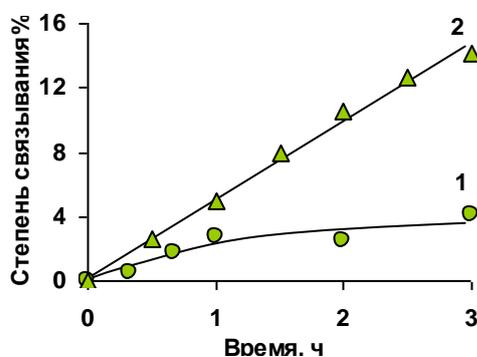
На рис. 23 а-г представлены зависимости гидродинамического диаметра наночастиц, интенсивности светорассеяния, спектров поглощения и оптической плотности от времени при различных температурах. Из них следует, что образование наночастиц CdS в растворе начинается практически сразу после смешения водно-аммиачных растворов исходных реагентов. Гидродинамический диаметр наночастиц увеличивается от 300 до 1400 нм, причем размер частиц меняется практически одинаково в диапазоне температур 293-313К. Интенсивность светорассеяния существенно увеличивается с ростом температуры. Это свидетельствует (в соответствии с теорией светорассеяния Релея) о том, что при повышенных температурах формируется гораздо больше наночастиц [31].



**Рис. 23.** Зависимости эффективного гидродинамического диаметра (а), интенсивности светорассеяния (б), спектров экситонного поглощения (в, запись спектров через каждые 5 минут при 313К) и оптической плотности (г,  $\lambda = 400$  нм) зольей CdS от времени синтеза при различных температурах: 293 (1), 298 (2), 303 (3), 308 (4), 313 (5), 323К (6)

Сдвиг максимума поглощения на  $\sim 100$  нм в длинноволновую область (рис. 23 г) связан с ростом размеров частиц, который может быть обусловлен как ростом каж-

дой отдельной частицы, так и их коагуляцией [154]. Отметим, что в работе [155] в объеме раствора методом фотон-корреляционной спектроскопии были обнаружены только наночастицы с размером меньше 10 нм. Интенсивность светорассеяния и оптическая плотность при 323К проходит через максимум, что свидетельствует о коагуляции и начале седиментации наночастиц.

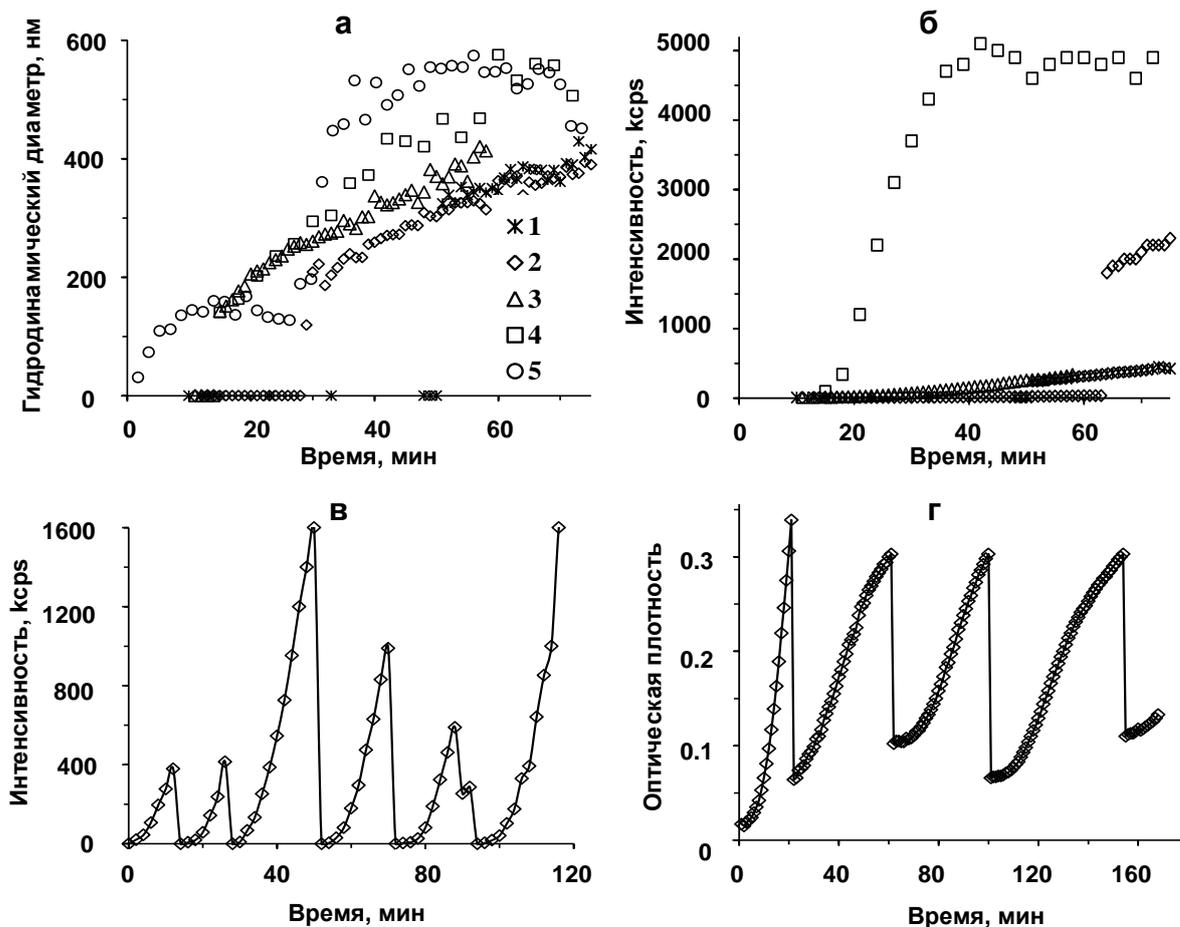


**Рис. 24.** Степень связывания Cd (II) в сульфид в объеме водной фазы при 313 (1) и 323К (2)

По данным ААС определена степень связывания Cd (II) в сульфид при 313 и 323К в объеме водной фазы (рис. 24). Через три часа синтеза она составила, соответственно, 4 и 14 %. С ростом времени синтеза при температуре 313К степень связывания достигла 15 % через 8 часов. Таким образом, в исследуемых интервалах температуры и времени расходуется только незначительное количество реагентов и процесс продолжается непрерывно.

К сожалению, в отличие от обратномицеллярных систем, интенсивные коагуляционные и седиментационные процессы не позволяют провести более детальное исследование динамики роста частиц с привлечением кинетических моделей. Тем не менее, для получения более подробной информации о процессах роста частиц в водно-аммиачных растворах были проведены дополнительные исследования водного тиомочевинного синтеза наночастиц при различных режимах фильтрования: при предварительном, периодическом (через каждые 5-10 минут) и непрерывном фильтровании растворов реагентов и реакционной среды.

С предварительным фильтрованием растворов исходных реагентов ситуация практически не отличалась от представленной на рис. 23. Однако фильтрование реакционной смеси сразу после смешения реагентов приводит к появлению индукционного периода, длительность которого зависела от температуры (рис. 25 а, б). При периодическом фильтровании реакционной смеси индукционный период появлялся каждый раз после фильтрования независимо от времени синтеза (рис. 25 в, г). При непрерывном фильтровании реакционной смеси образование наночастиц в объемной водной фазе методами ФКС и спектрофотометрии вообще не фиксировалось, при этом фильтр окрашивался в интенсивный желтый цвет.



**Рис. 25.** Зависимости гидродинамического диаметра (**а**), интенсивности светорассеяния (**б** и **в**) и оптической плотности (**г**) от времени при фильтровании исходной реакционной смеси сразу после смешивания реагентов (**а** и **б**, 293(1), 298 (2), 303(3), 313(4), 323К(5)) и периодическом фильтровании (**в** и **г**, 323К)

На основании полученных результатов качественно процесс нуклеации частиц в отсутствие стабилизатора можно представить следующим образом [156, 157].

- *На первой стадии* (индукционный период составляет 5-50 минут в зависимости от температуры) формируются зародыши наночастиц с размером менее 3-х нм (зародыши не фиксируются ФКС, так как их размер меньше предела обнаружения спектрометра). Чем выше температура, тем больше концентрация зародышей и более короткий индукционный период. Скорее всего, формирование зародышей и наличие индукционного периода связано с гидролизом *Thio*.
- *Вторая стадия* (по-видимому, быстрая коагуляция зародышей) характеризуется скачкообразным формированием «первичных» наночастиц из зародышей и длится не более одной минуты.
- *Далее (на третьей стадии)* происходит образование и седиментация микрочастиц с формированием подвижного седиментата. Так как степень расходования реагентов незначительна (рис. 24), то седиментация сопровождается также и образованием новых частиц. Формирование в объеме первичных наночастиц

можно остановить в любой момент времени (и запустить снова) фильтрованием раствора через 200 нм фильтр.

Следует отметить, что при непрерывном фильтровании реакционной смеси формирование и рост наночастиц CdS в объеме не зафиксирован. Таким образом, в отсутствие стабилизаторов невозможно получить стабильные гидрозоли наночастиц CdS, однако, на поверхности кювет появляются равномерно окрашенные пленки.

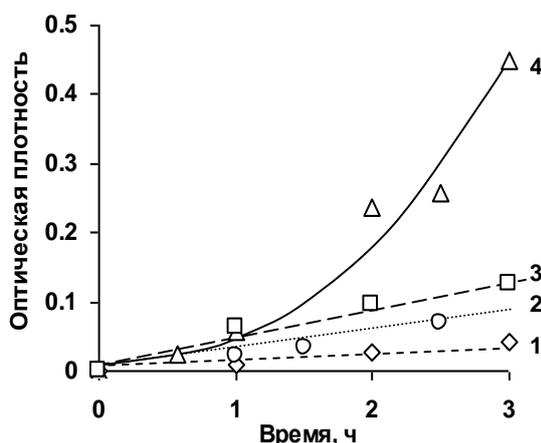
### 3.2.2. Динамика роста наночастиц CdS на поверхности полистирольных подложек

Методами спектрофотометрии и СЭМ была исследована динамика роста частиц на поверхности предметного стекла, ИТО-стекла, матового стекла, а также полистирола. По снимкам микроскопии построены функции распределения частиц по диаметру основания и высоте ( $h$ ) в точке контакта частицы с поверхностью, а также рассчитаны степени заполнения поверхности подложки частицами CdS (табл. 6).

Т а б л и ц а 6

#### Линейные размеры частиц и степени заполнения поверхности подложки частицами CdS

$t, \text{ч}$	полистирол			предм. стекло			ИТО-стекло			матовое стекло		
	$d, \text{нм}$	$h, \text{нм}$	$f_{\text{зан}}, \%$	$d, \text{нм}$	$h, \text{нм}$	$f_{\text{зан}}, \%$	$d, \text{нм}$	$h, \text{нм}$	$f_{\text{зан}}, \%$	$d, \text{нм}$	$h, \text{нм}$	$f_{\text{зан}}, \%$
1	110	60	22.36	175	90	3.90	110	75	< 0.1	80	80	< 0.1
2	150	90	39.59	175	115	8.35	120	85	2.78	160	120	< 0.5
3	170	178	97.90	225	115	22.38	120	85	5.67	175	140	< 1



**Рис. 26.** Зависимости оптической плотности от времени синтеза для пленок CdS, выращенных на поверхности предметного стекла (1,  $\lambda = 496 \text{ нм}$ ), матового стекла (2,  $\lambda = 493 \text{ нм}$ ), ИТО-стекла (3,  $\lambda = 408 \text{ нм}$ ), полистирола (4,  $\lambda = 400 \text{ нм}$ )

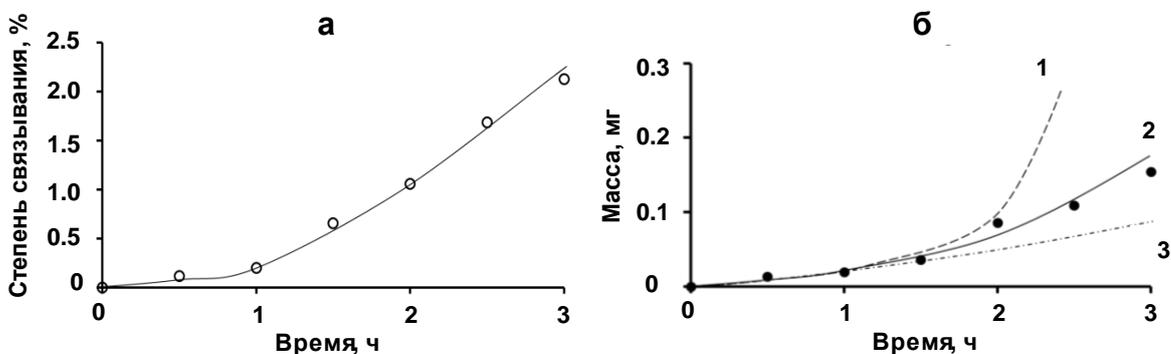
Согласно полученным результатам (табл. 6 и рис. 26) максимальная динамика роста частиц наблюдается на поверхности полистирола. В отличие от других систем на 3 час синтеза при 323К степень заполнения поверхности близка к 100 %, т.е. поверхность подложки покрыта сплошным массивом наночастиц CdS.

Хотя процессы нуклеации частиц CdS на поверхности полистирола протекают наиболее интенсивно, данные по выходу CdS очень низкие: степень связывания Cd(II) в сульфидную форму на полистирольной подложке после 3-х часов синтеза при 323К равна 2.2% от его общего количества, что составляет 16% от общего количества образовавшегося CdS (рис. 27 а). Таким образом, в исследуемом интервале времени расходуется только незначительное количество реагентов и процесс нуклеации частиц продолжается непрерывно.

По данным СЭМ произведена дополнительная оценка изменения суммарной массы наночастиц, адгезированных поверхностью полистирола по формуле (67):

$$m = N_S \cdot S \cdot V_{1ч} \cdot \rho \quad (67),$$

где  $N_S$  – поверхностная концентрация частиц ( $70 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ ),  $S$  – площадь поверхности боковых стенок кюветы,  $V_{1ч}$  – объем одной частицы,  $\rho$  – плотность сульфида кадмия ( $4.82 \text{ г/см}^3$ ).



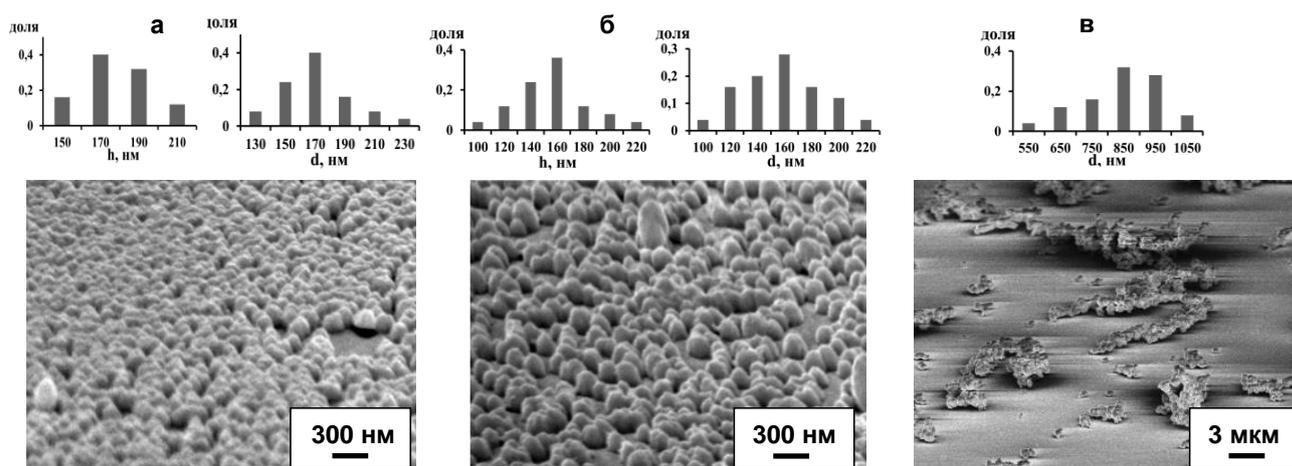
**Рис. 27.** Степень связывания CdS поверхностью (а, синтез при 323К); расчетные (линии) и экспериментальные данные (точки) изменения суммарной массы частиц (результаты ААС) на полистирольной подложке в зависимости от времени и формы частиц (б): для частиц полусферической формы (радиус полусферы равен средней высоте частиц) (1), частиц с формой вытянутых полуэллипсоидов (2), для частиц полусферической формы (радиус полусферы равен среднему радиусу основания частиц) (3)

Из расчетов следует (рис. 27 б), что экспериментально наблюдаемое изменение массы сульфида кадмия на поверхности полистирола до 1.5 часов синтеза описывается полусферической формой частиц, тогда как далее, к 3 часам синтеза, – формой вытянутых полуэллипсоидов. При этом формирование новых частиц CdS на поверхности полистирола не наблюдается: численная концентрация агрегатов постоянна и составляет  $70 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ . По-видимому, с увеличением размеров частиц при подходе к сплошному массиву из частиц CdS доступ реагентов к основаниям частиц затруднен, и рост вершечек частиц становится предпочтительным [157, 158].

### 3.2.3. Связь поверхностных и объемных процессов

На примере полистирольных систем, для оценки возможности гетерокоагуляции частиц, образовавшихся в объеме водной фазы, на поверхность подложки в анало-

гичных условиях (тиомочевинный синтез в течение 3 часов при 323К) был проведен синтез в режиме непрерывной фильтрации реакционной смеси. Размер и форма частиц после трех часов синтеза оказались близкими к размерам, соответствующим для частиц, образовавшихся на поверхности без фильтрации (рис. 28 а, б). Кроме того, на СЭМ-изображении частиц, непосредственно осажденных из водной фазы в конце синтеза на горизонтальную подложку, отчетливо видно (рис. 28 в), что частицы, образующиеся в объеме водной фазы, представляют собой агломераты частиц с размером в несколько микрон, что близко к данным ФКС для водно-аммиачной реакционной смеси при 323К (рис. 23 а).



**Рис. 28.** СЭМ-изображения наночастиц CdS на полистирольных подложках: синтез без фильтрования (а), синтез при непрерывном фильтровании (б), седиментат, высаженный на горизонтальную подложку ( $h$  – высота,  $d$  – диаметр основания наночастицы) (в)

Полученные данные подтверждают вывод о том, что в объеме реакционной смеси рост частиц происходит также и за счет их коагуляции. Это вполне объяснимо отсутствием в растворе стабилизаторов наночастиц. На полистирольной подложке коагуляция отсутствует, так как наночастицы фиксированы и не взаимодействуют друг с другом.

Таким образом, следующие аргументы – 1) размер частиц в объеме намного больше размера частиц на поверхности и они агломерированы; 2) в объеме формируется намного больше частиц, чем на поверхности; 3) численная концентрация частиц на поверхности не изменяется в процессе синтеза; 4) удаление «объемных» частиц из кюветы непрерывным фильтрованием не приводит к заметному изменению размеров и морфологии частиц на подложке, – свидетельствуют о том, что объемные нуклеация и коагуляция не влияют на процесс образования поверхностной пленки на полистирольной подложке [157-159].

### 3.3. Люминесцентные свойства пленок CdS

В работах Ремпеля А.А. с соавт. [159] экспериментально показано, что наиболее часто встречающейся формой поверхностных наночастиц сульфида кадмия является гексагональная призма. Согласно данным РФА и EDX-анализа (рис. 29 а, б), пленки наночастиц CdS, выращенные на поверхности полистирольной подложки представляют собой химически однородные поверхности CdS. Кристаллическая фаза образца представлена кубической модификацией CdS, а также имеется ряд непроиндцированных пиков небольшой интенсивности.

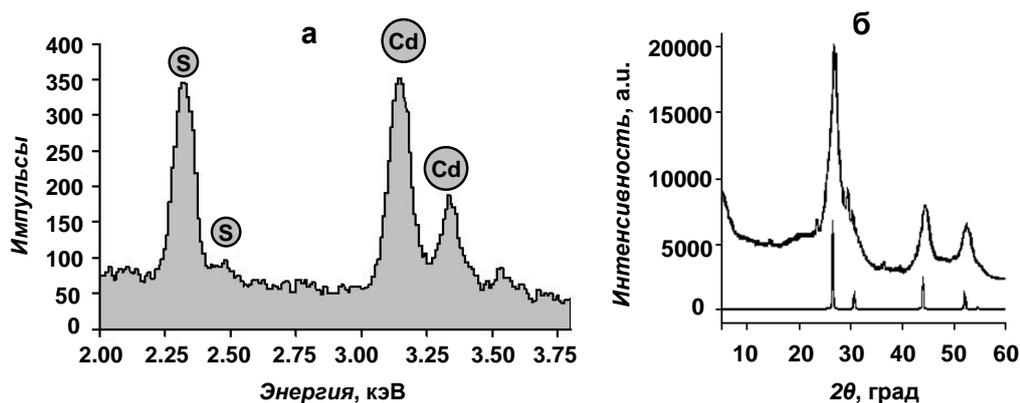


Рис. 29. EDX-спектры (а) и дифрактограммы (б – экспериментальная сверху и теоретическая снизу) наночастиц CdS

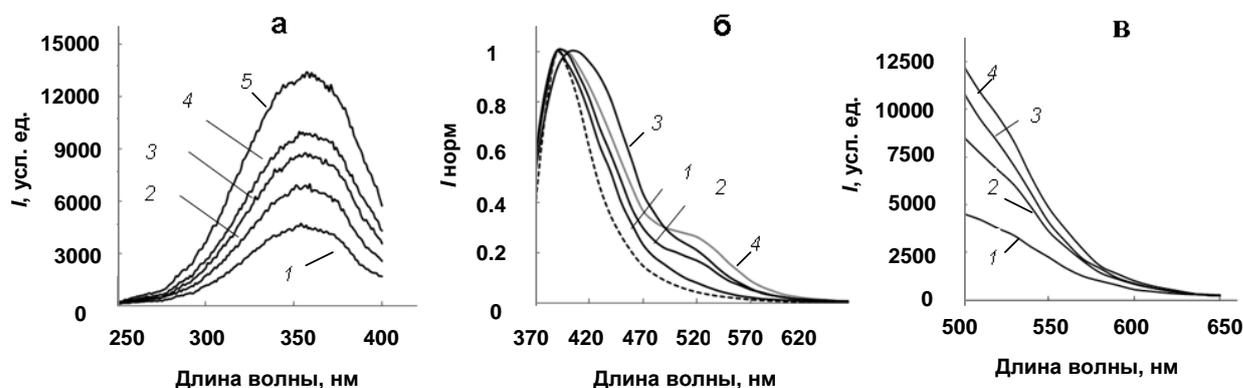


Рис. 30. Спектры люминесценции пленок CdS: спектры возбуждения плёнки CdS (время осаждения 3 ч) при варьировании длины волны эмиссии: 560 (1), 540 (2), 520 (3), 500 (4) и 480 нм (5) (а); нормированные спектры люминесценции плёнок CdS на полистирольной подложке ( $\lambda_{возб} = 350$  нм) (б): 1 (1), 2 (2), 3 ч без фильтрования (3), 3 ч синтеза с фильтрованием (4), полистирол – пунктирная линия; зависимость люминесценции плёнки CdS (время осаждения 3ч) от длины волны возбуждения: 390 (1), 370 (2), 330 (3) и 350 нм (4) (в)

Кроме того, изучены люминесцентные свойства плёнок CdS со временем синтеза 1, 2, 3 и 3 часа с непрерывным фильтрованием аммиачно-тиомочевинного раствора. Форма и положение полосы в спектрах возбуждения оставались постоянными при варьировании  $\lambda_{эмис}$  от 500 до 560 нм для всех плёнок (рис. 30 а). Из сопоставления люминесценции плёнок и полистирольной подложки в качестве аналитической

выбрана область  $\lambda \geq 500$  нм (рис. 30 б). Форма спектров люминесценции не менялась при изменении параметров возбуждения в диапазоне 330-390 нм. Максимальная интенсивность получена при  $\lambda_{\text{возб}} = 350$  нм (рис. 30 в). Установлен заметный рост люминесценции в области 500-530 нм, пропорциональный времени осаждения CdS. Отметим большую люминесценцию плёнки, осаждённую из раствора с фильтрацией (рис. 30 б). В литературе приведены данные по люминесценции плёнок CdS, полученных в аммиачно-тиомочевинных растворах [161] с помощью лазерного напыления [162] в форме композитов с полистиролом [163] на кремнии, обычном и ИТО-стёклах. Показано, что вид спектра CdS, помимо размера частиц, в значительной степени определяется дефектной структурой полупроводника, на которую влияют соотношение компонентов при синтезе, термическая обработка плёнки, присутствие добавок ПАВ и комплексообразующих реагентов. Согласно [162, 164] можно предположить, что наблюдаемая полоса 500-530 нм обусловлена дефектами, связанными с сульфид-ионом. Дополнительно для оценки воспроизводимости проведены измерения люминесценции в 2-3 точках двух плёнок со временем осаждения 3 ч., полученных в одной и той же кювете. В аналитической области спектры люминесценции этих плёнок, нормированные на интенсивность при 500 нм, отличались не более чем на 10%, что демонстрирует однородность плёнок CdS.

Таким образом, можно сделать вывод, что в водно-аммиачных тиомочевинных системах нуклеация частиц на поверхности протекает непрерывно и приводит к формированию плёнок CdS однородной структуры.

### 3.4. Смачиваемость пленок CdS

Водный тиомочевинный синтеза в отсутствие стабилизаторов позволяет получать пленки CdS с однородной морфологией поверхности.

Характер морфологии рельефа пленки влияет на её поверхностные свойства, а также взаимодействие с различными растворителями. Смачиваемость поверхности является одним из определяющих факторов при оценке возможности использования пленочных материалов CdS. Шероховатые гидрофильные пленки CdS с гомогенным смачиванием активно применяются в устройствах с жидкостным контактом (электродах и фотовольтаических ячейках), производительности которых во многом зависят от смачивающей способности рабочей поверхности устройства [23]. Шероховатые супергидрофобные системы CdS с гетерогенным смачиванием хорошо зарекомендовали себя в качестве фильтров по очистке воды от нефтяных загрязнений [13].

Для оценки возможности использования пленок CdS, полученных в результате водного тиомочевинного синтеза (в течение 3 часов при 323 К без фильтрования), в указанных приложениях были проведены дополнительные исследования смачиваемости данных систем.

#### 3.4.1. Определение шероховатости полученных пленок

Как уже было отмечено ранее в литературном обзоре, в п. 1.2.2, основным параметром, отражающим характер морфологии поверхности пленки CdS, является её коэффициент шероховатости  $K_{\text{CdS}}$ . Оценка этого параметра проводилась двумя способами.

**Оценка по уравнению Вентцеля.** Первый способ заключался в оценке  $K_{\text{CdS}}$  с помощью уравнения Вентцеля (68):

$$\cos\theta_{\text{CdS}} = K_{\text{CdS}} \cos\theta_{\text{гл., CdS}} \quad (68),$$

в котором  $\theta_{\text{CdS}}$  – значение наблюдаемого краевого угла на шероховатой химически однородной поверхности CdS, установленное экспериментальным путем;  $\theta_{\text{гл., CdS}}$  – значение краевого угла смачивания на гладкой химически однородной поверхности CdS.

Поскольку на данный момент в литературе отсутствуют значения  $\theta_{\text{гл., CdS}}$ , использовать уравнение (68) напрямую для оценки  $K_{\text{CdS}}$  не представляется возможным. Для корректной оценки искомого значения  $K_{\text{CdS}}$  поверхности чистого полистирола и пленки CdS были металлизированы тонкой Au-Pd пленкой (толщиной 3-5 нм) с помощью технологии магнетронного напыления и далее повторно исследованы методом определения краевых углов. Поскольку толщина пленки CdS в среднем составляла 180 нм, согласно данным СЭМ, нанесение тонкой пленки Au-Pd на чистый полистирол и пленку CdS позволяет получать химически однородные металлизиро-

ванные образцы с сохранением морфологии нижнего подслоя, вследствие чего справедливо следующее допущение:  $K_{\text{Au-Pd}} \approx K_{\text{CdS}}$ . В результате искомый коэффициент шероховатости может быть найден по уравнению Вентцеля для металлизированных поверхностей:

$$\cos\theta_{\text{Au-Pd}} \approx K_{\text{CdS}} \cos\theta_{\text{гл., Au-Pd}} \quad (69).$$

Результаты расчетов представлены в табл. 7. Значение  $K$  для пленки CdS составило 2.77.

Т а б л и ц а 7

**Краевые углы воды, формамида и диэтиленгликоля на различных поверхностях (коэффициенты шероховатости рассчитаны по уравнению Вентцеля и данным СЭМ) [165]**

№	Система	$\theta, ^\circ$			$K$	
		Вода	Формамид	Диэтилен-гликоль	Уравнение Вентцеля	Данные СЭМ
1	Полистирол	$79.0 \pm 0.4$	$59.2 \pm 0.2$	$43.5 \pm 0.2$	1	1
2	CdS / полистирол	$46.1 \pm 0.3$	$25.6 \pm 0.9$	$23.8 \pm 0.1$	2.77	2.49
3	Au-Pd / полистирол	$73.7 \pm 0.3$	0	$43 \pm 2$	1	1
4	Au-Pd / CdS / полистирол	$39.8 \pm 0.4$	0	$14.4 \pm 0.3$	2.77	2.49
5	CdS <sub>гл.</sub> (рассчитанные данные)	$76 \pm 2$	$70 \pm 2$	$69 \pm 1$	1	1
6	ITO-стекло	$93 \pm 1$	$60.8 \pm 0.8$	$58.5 \pm 0.2$	1	1

*Оценка по снимкам СЭМ металлизированных поверхностей* (рис. 28 а). Коэффициент  $K$  также был рассчитан из линейных размеров, формы и численной концентрации наночастиц CdS на поверхности полистирола, используя определение коэффициента шероховатости (10).

Фактически, поверхность подложки состоит из поверхностей осажденных наночастиц CdS и свободных гладких участков, не занятых частицами. Ранее, в п. 3.2.2, независимыми методами было установлено, что на 3 час синтеза на поверхности полистирола частицы CdS имеют форму вытянутых полуэллипсоидов, площадь поверхности ( $S_{1ч}^{нов}$ , нм<sup>2</sup>) и площадь основания ( $S_{1ч}^{осн}$ , нм<sup>2</sup>) которых рассчитываются как:

$$S_{1ч}^{нов} = \pi \cdot r_{cp} \cdot [r_{cp} + h_{cp}^2 \cdot (h_{cp}^2 - r_{cp}^2)^{-0.5} \cdot \arcsin((h_{cp}^2 - r_{cp}^2)^{0.5} \cdot h_{cp}^{-1})] \quad (70);$$

$$S_{1ч}^{осн} = \pi \cdot r_{cp}^2 \quad (71);$$

В итоге коэффициент шероховатости из данных сканирующей микроскопии можно рассчитать следующим образом:

$$K_{\text{CdS}} = 1 + [N_{ч} \cdot (S_{1ч}^{нов} - S_{1ч}^{осн})] / S_0 \quad (72),$$

где  $N_{ч}$  - число частиц на полистирольной подложке площадью  $S_0$ .

Для расчетов  $S_{1ч}^{нов}$  и  $S_{1ч}^{осн}$  мы использовали средние значения высоты ( $h_{cp} = 178$ , нм) и радиуса основания ( $r_{cp} = 85$ , нм). Число частиц на участке с площа-

дью равной  $1.07 \cdot 10^8 \text{ нм}^2 (S_0)$  составило 2744. В результате несложных подсчетов коэффициент шероховатости составил 2.49, что на 10% ниже значения, найденного по уравнению Вентцеля (табл. 7). Разница между значениями  $K_{\text{CdS}}$  обусловлена упрощенной процедурой расчета с применением усредненных значений:  $r_{\text{cp}}$  и  $h_{\text{cp}}$ .

### 3.4.2. Расчет краевых углов и энергетических параметров для гладкой химически однородной поверхности CdS

**Оценка значений краевого угла.** Полученные значения  $K_{\text{CdS}}$  позволяют рассчитать параметры  $\theta_{\text{гл,CdS}}$  для различных тестовых жидкостей, используя уравнение (68). Результаты оценки представлены в табл. 7 (строка № 5). Для воды краевой угол составил  $76^\circ$ . Таким образом, гладкая химически однородная поверхность CdS является гидрофильной.

**Оценка УСПЭ твердой поверхности CdS.** Найденные значения углов смачивания  $\theta_{\text{гл,CdS}}$  для различных тестовых жидкостей были использованы для оценки энергетических параметров гладкой поверхности CdS по моделям Оуэнса-Вендта и Ву. Результаты расчета УСПЭ твердой поверхности ( $E_{\text{ТВ}}$ ) и её полярной ( $E_{\text{ТВ}}^{\text{п}}$ ) и дисперсионной составляющих ( $E_{\text{ТВ}}^{\text{д}}$ ) приведены в табл. 8.

Т а б л и ц а 8

#### УСПЭ гладких поверхностей

(расчеты проведены по моделям Оуэнса-Вендта и Ву,  $T = 298\text{K}$ ,  $p = 1 \text{ бар}$ ) [165]

Система	Модель Оуэнса-Вендта			Модель Ву		
	$E_{\text{ТВ}}^{\text{д}}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$E_{\text{ТВ}}^{\text{п}}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$E_{\text{ТВ}}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$E_{\text{ТВ}}^{\text{д}}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$E_{\text{ТВ}}^{\text{п}}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$E_{\text{ТВ}}$ , мДж/м <sup>2</sup>
Полистирол	$25.5 \pm 0.2$	$8.4 \pm 0.1$	$33.9 \pm 0.5$	$22.2 \pm 0.2$	$14.4 \pm 0.1$	$36.5 \pm 0.4$
ITO-стекло	$30.1 \pm 0.4$	$2.0 \pm 0.1$	$32 \pm 2$	$21.6 \pm 0.3$	$8.5 \pm 0.1$	$30.1 \pm 0.5$
CdS <sub>гл</sub>	$9.4 \pm 0.5$	$18.8 \pm 0.9$	$28 \pm 2$	$12.3 \pm 0.6$	$21 \pm 1$	$33 \pm 2$

Для сравнения были рассчитаны аналогичные параметры других гладких поверхностей – ITO-стекла и полистирола. Для этого на указанные поверхности последовательно высаживали капли воды, формамида и диэтиленгликоля. Значения краевых углов и УСПЭ приведены в табл. 7 и 8, соответственно. Отметим, что значения УСПЭ для полистирола и ITO-стекла близки к описанным в литературе [60, 70].

Термодинамические параметры, найденные по двум математическим моделям, коррелируют друг с другом и в целом совпадают. Значение УСПЭ составляет 28-33 мДж/м<sup>2</sup>, следовательно, в соответствии с общепринятой классификацией гладкая поверхность CdS является низкоэнергетической [63]. При этом значения  $E_{\text{ТВ}}$  близки к соответствующим параметрам ITO-стекла и полистирола. Тем не менее, характеры сил межфазного взаимодействия этих поверхностей существенно отличаются

ся. На это указывают разные соотношения  $E_{ТВ}^I$  и  $E_{ТВ}^{II}$ . Для гладкого CdS  $E_{ТВ}^I < E_{ТВ}^{II}$ , следовательно, полярные взаимодействия (ион-дипольные, диполь-дипольные и т.п.) преобладают над дисперсионными взаимодействиями. Для полистирола и ПО-стекла имеет место обратная картина:  $E_{ТВ}^I > E_{ТВ}^{II}$  (табл. 8).

Следует отметить, что рассчитанные энергетические характеристики имеют физический смысл только для гладких химически однородных поверхностей. Применение теорий Ву и Оуэнса-Вендта к химически однородным **шероховатым** поверхностям является некорректным и приводит к значительным отклонениям от искомым энергетических параметров.

**Оценка работы адгезии CdS к различным растворителям.** Найденные значения углов смачивания  $\theta_{гл, CdS}$  для различных тестовых жидкостей были использованы для оценки работы адгезии и коэффициента растекания тестовых жидкостей на гладкой поверхности CdS. Расчет работы адгезии производился по уравнению Дюпре-Юнга (8), для оценки коэффициентов растекания использовали табличные значения работы когезии воды, формамида и диэтиленгликоля: 145.6, 116.4 и 90.4 мН/м, соответственно [69].

Для сравнения аналогичным образом были рассчитаны параметры для других гладких химически однородных поверхностей: ПО-стекла и полистирола. Полученные значения представлены в табл. 9.

Т а б л и ц а 9

**Работы адгезии и коэффициенты растекания воды, формамида и диэтиленгликоля на гладких химически однородных поверхностях ( $T = 298K, p = 1 \text{ бар}$ )**

Подложка	Вода		Формамид		Диэтиленгликоль	
	$W_a$ , мДж/м <sup>2</sup>	$W_a - W_c$ , мДж/м <sup>2</sup>	$W_a$ , мДж/м <sup>2</sup>	$W_a - W_c$ , мДж/м <sup>2</sup>	$W_a$ , мДж/м <sup>2</sup>	$W_a - W_c$ , мДж/м <sup>2</sup>
Полистирол	86.7 ± 0.5	-58.9 ± 0.3	88.0 ± 0.3	-28.4 ± 0.1	78.0 ± 0.8	-12.4 ± 0.2
ПО-стекло	69.0 ± 0.7	-76.6 ± 0.8	87 ± 1	-29.8 ± 0.3	68.8 ± 0.7	-21.6 ± 0.3
CdS <sub>гл</sub>	90 ± 2	-55 ± 1	78 ± 2	-38 ± 1	61 ± 1	-29.0 ± 0.5

Согласно полученным результатам, значение  $W_a$  на гладкой поверхности CdS снижается с уменьшением полярности тестовой жидкости, тогда как  $W_a - W_c$  – наоборот – увеличивается. Аналогичную ситуацию можно наблюдать для поверхности полистирола, для которого значения:  $\theta_{гл}$  и  $E_{ТВ}$  находятся очень близко к соответствующим параметрам гладкой химически однородной поверхности CdS.

Таким образом, по адгезионным свойствам к выше указанным растворителям (табл. 9) гладкая химически однородная поверхность CdS близка к гладким полистирольным подложкам.

**Оценка работы адгезии CdS к твердым подложкам.** Рассчитанные значения  $E_{ТВ}$  (табл. 8) позволяют найти значения  $W_a$  гладкой пленки CdS к различным твердым подложкам, а также  $W_c$ , используя уравнения (73) и (74):

$$W_a = E_{CdS} + E_{подл} - ((E_{CdS})^{1/2} - (E_{подл})^{1/2})^2 \quad (73),$$

$$W_c = 2 \cdot E_{ТВ} \quad (74).$$

где  $E_{CdS}$  и  $E_{подл}$  – это УСПЭ гладких поверхностей CdS и твердой подложки, соответственно. При этом применялось следующее приближение:  $E_{CdS-подл} \approx ((E_{CdS})^{1/2} - (E_{подл})^{1/2})^2$ . Полученные значения представлены в табл. 10.

Т а б л и ц а 10

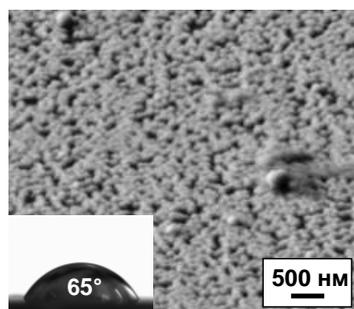
**Работы адгезии гладкой пленки CdS к гладким подложкам с разной работой когезии (расчеты проведены по данным моделей Оуэнса-Вендта и Ву,  $T = 298K$ ,  $p = 1$  бар)**

Система	Модель Оуэнса-Вендта		Модель Ву	
	$W_a$ мДж/м <sup>2</sup>	$W_c$ мДж/м <sup>2</sup>	$W_a$ мДж/м <sup>2</sup>	$W_c$ мДж/м <sup>2</sup>
Полистирол	62 ± 6	68 ± 1	69 ± 6	73.0 ± 0.8
ITO-стекло	60 ± 8	64 ± 4	63 ± 6	60 ± 1
CdS <sub>гл</sub>	–	56 ± 4	–	66 ± 4

Значения работы адгезии гладкой пленки CdS к твердым подложкам варьируются от 60 до 69 мДж/м<sup>2</sup> в зависимости от материала подложки. При этом работа когезии гладкой пленки CdS меньше соответствующих значений полистирола и составляет 56-66 мДж/м<sup>2</sup>.

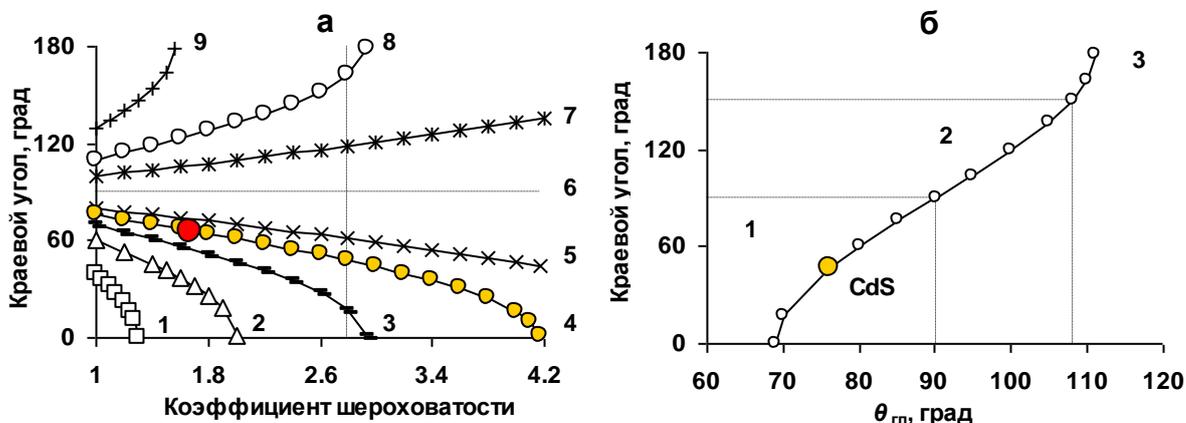
### 3.4.3. Анализ возможностей создания поверхностей CdS с различной смачиваемостью

**Гомогенное смачивание поверхности.** Информация о смачиваемости гладкой химически однородной поверхности CdS позволяет предсказать значение краевого угла для любой шероховатой химически однородной поверхности CdS в условиях гомогенного смачивания.



**Рис. 31.** Пленка CdS, выращенная на предметном стекле: данные СЭМ и метода определения краевых углов

Для подтверждения проведенных оценок нами были получены пленки CdS на предметном стекле с меньшей шероховатостью (рис. 31,  $K_{\text{CdS}} = 1.68$  рассчитан по выше описанным методикам). Экспериментально определенный краевой угол составляет  $65.2 \pm 0.4^\circ$  (красный маркер на рис. 32 а), что очень близко к рассчитанному значению ( $63 \pm 2^\circ$ ).



**Рис. 32.** Рассчитанные в условиях гомогенного смачивания зависимости наблюдаемого краевого угла от коэффициента шероховатости при  $\theta_{\text{гп}} 40$  (1), 60 (2), 70 (3), 76 (4, красная точка соответствует пленке CdS на предметном стекле), 80 (5), 90 (6), 100 (7), 110 (8), 130° (9) (а) и от краевого угла гладкой поверхности при  $K = 2.77$  (б)

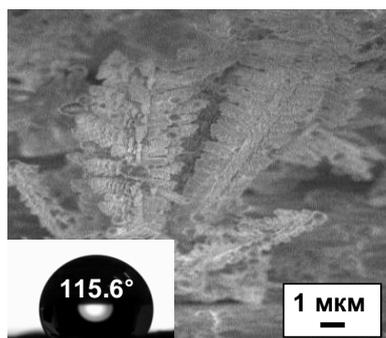
Поскольку гладкая химически однородная поверхность является гидрофильной, дальнейшее увеличение коэффициента шероховатости поверхности должно приводить к увеличению гидрофильных свойств (рис. 32 а). Однако, несмотря на то, что рост шероховатости и приводит к увеличению смачиваемости поверхности, достичь полного растекания капли ( $\theta = 0^\circ$ ) для поверхности CdS вряд ли удастся. В ряде работ показано, что реально получить поверхности с большим значением  $K$ , на которой реализовывался бы сценарий гомогенного смачивания, практически невозможно. Некоторые авторы предлагают 2.68 – в качестве значения максимального коэффициента шероховатости [64]. Мы ограничились  $K = 2.77$ . Из рис. 32 б видно, что полного растекания на шероховатой поверхности можно добиться только для материалов, имеющих на гладкой химически однородной поверхности краевые углы, меньшие  $67.4^\circ$ .

Следует также отметить, что в условиях гомогенного смачивания невозможно получить гидрофобные и супергидрофобные поверхности CdS.

**Гетерогенное смачивание поверхности.** Полученные значения УСПЭ и краевого угла гладкой поверхности CdS (табл. 7 и 8) позволяют оценить возможность термодинамического перехода шероховатых пленок CdS из состояния гомогенного к гетерогенному смачиванию, а также возможность создания гидрофобных и супергидрофобных поверхностей CdS в результате такого перехода.

Согласно критерию (19) (см. п. 1.2.2) в условиях глобального максимума энергии Гиббса данный переход возможен только для гидрофобных материалов

(т.е.  $\theta_{\text{гл}} > 90^\circ$ ) [65]. Тем не менее, в своих теоретических работах [73] А. Мармур предсказал наличие локального минимума свободной энергии Гиббса и возможность получать супергидрофобные поверхности, в том числе и из гидрофильных материалов. Для этого текстура поверхности должна иметь воздушные карманы с увеличивающейся к низу поверхностью, например, типа «бутылочных горлышек». Действительно, не так давно в работе [13] получены поверхности CdS с краевым углом равным  $152^\circ$ . На данный момент времени нам удалось создать гидрофобную поверхность CdS с краевым углом  $115^\circ$ . Наночастицы CdS выращивались на поверхности пищевой фольги (по методике, аналогичной получению пленок CdS, п. 2.2); при этом образовывались сложные лепестковые структуры (рис. 33).



*Рис. 33.* Микрообъекты CdS, выращенные на пищевой Al фольге: данные СЭМ и метода определения краевых углов

Таким образом, варьируя топологию поверхности, из НЧ CdS можно создавать гидрофильные, гидрофобные и супергидрофобные материалы для различных высокотехнологичных приложений: фотовольтаических ячеек, а также фотокаталитических систем.

### 3.5. Демонстрация применения органонолей и пленок наночастиц CdS

Заключительная часть данной главы посвящена исследованию возможности практического применения полученных систем (пленок и органонолей свободных НЧ CdS) в фотокатализе, а также в фотовольтаических приложениях.

#### 3.5.1. Фотовольтаика в электрохимических ячейках с полисульфидным электролитом

В рамках данной работы рассмотрены возможности использования гидрофильных ( $\theta \approx 55^\circ$ ,  $K_{CdS} = 2.25$ ) систем CdS/Cd (рис. 34 а) в качестве фотоанодов в фотовольтаических преобразователях солнечной энергии. Шероховатая пленка CdS получена по методу CBD. Проводящая подложка в виде металлического кадмия в сочетании с гидрофильным покрытием демонстрируют хороший фотовольтаический отклик в ячейке с полисульфидным электролитом (рис. 34 б). Эффект наблюдается при разных расстояниях от источника света и хорошо воспроизводится.

Значения ЭДС в фотовольтаической ячейке достигало 150 мВ на расстоянии 10 см от источника света. Для сравнения в тех же условиях коммерческая кремниевая батарея SP1 (Китай) генерировала 600 мВ.

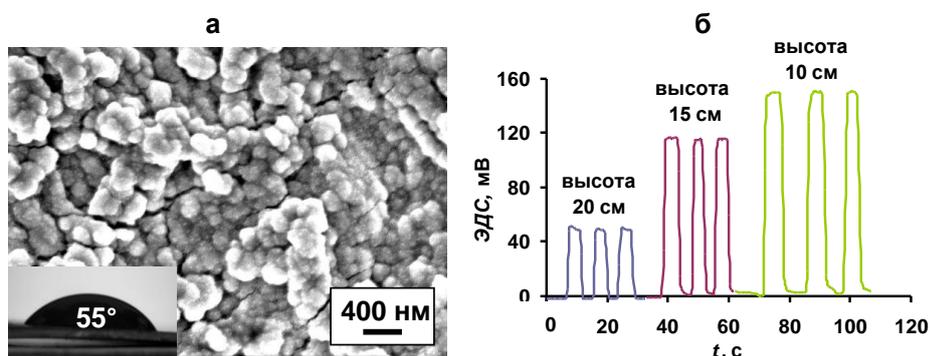


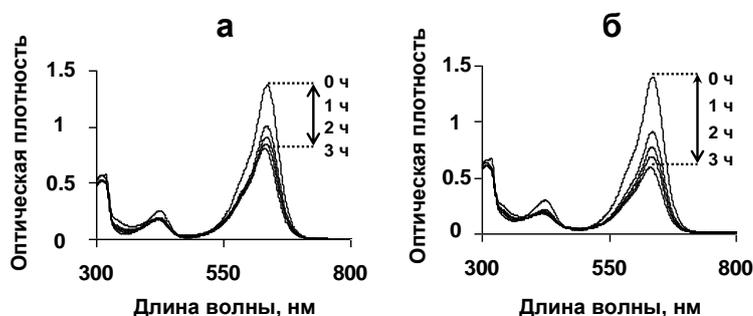
Рис. 34. Система CdS / Cd: данные СЭМ и метода определения краевых углов (а), значения ЭДС фототока в системе Cd/CdS/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>/Pt (б)

Аналогичные исследования фотовольтаических свойств органонолей НЧ CdS (9 нм), полученных в результате мицеллярного синтеза, показали, что пленки на их основе также проявляют фотовольтаические свойства, однако, значение ЭДС было примерно на 30 % ниже соответствующих значений водных систем CdS.

Таким образом, гидрофильные шероховатые пленки CdS являются перспективными системами для фотовольтаических приложений.

### 3.5.2. Фотодеструкция красителя «малахитовый зеленый» в водных и обратномиецеллярных растворах

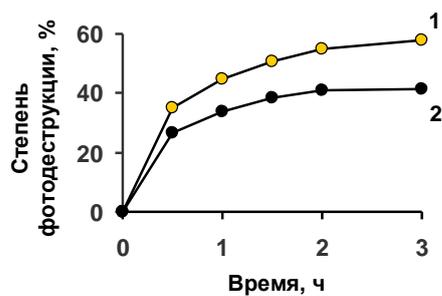
На рис. 35 а, б представлены эволюции спектров обратномиецеллярных растворов с красителем «малахитовый зеленый» в результате облучения УФ светом с добавлением и без НЧ CdS (9 нм).



**Рис. 35.** Эксперименты по фотодеградациии красителя «малахитовый зеленый» в обратных микроэмульсиях АОТ: эволюции спектров для систем без (а) и с добавлением частиц CdS (9 нм) (б)

Для обеих систем на спектрах поглощения отчетливо видно, что красителю «малахитовому зеленому» соответствуют две полосы поглощения (424 и 636 нм). Уменьшение оптической плотности для обеих полос с увеличением времени облучения свидетельствует о деструкции красителя. Кроме того, при воздействии УФ излучением в течение 3 часов мы наблюдали гипсохромный сдвиг для каждой из полос: для первой полосы с **424 до 418 нм**, а для второй полосы с **636 до 631 нм**, что также свидетельствует о дестабилизации системы. При этом эволюция спектров для обеих систем не сопровождалась появлением новых полос поглощения в УФ диапазоне ( $\lambda > 200$  нм). Важно отметить, что все эксперименты проводили при постоянном значении  $\text{pH} = 5$ , что находится достаточно далеко от  $\text{pH}$  переходов данного красителя, поэтому динамики уменьшения оптических плотностей обусловлены исключительно процессами деструкции хромофорной структуры красителя.

Для корректной оценки скорости деструкции красителя была рассчитана доля разложения красителя с добавлением и без добавления НЧ CdS, ориентируясь по полосе с наибольшей интенсивностью (636 нм). На третий час облучения УФ светом доля разложения красителя при наличии частиц CdS составила **58%**, а при их отсутствии – **41%** (рис. 36).



**Рис. 36.** Динамики фотодеструкции красителя при добавлении (1) и при отсутствии частиц CdS (2)

Аналогичные исследования пленок CdS, полученных в результате водного тиомочевинного синтеза, показали очень слабую фотокаталитическую активность соответствующих систем по сравнению с органозолями наночастиц: на 3 час облучения степень разложения красителя в присутствии пленок CdS составила **34.4 %**, в отсутствии – **33.1 %**.

Таким образом, органозоли НЧ CdS обладают наилучшей фотокаталитической активностью и могут быть использованы в качестве фотокатализаторов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В диссертационной работе представлены основные закономерности формирования наночастиц CdS в водно-аммиачных растворах в отсутствие стабилизатора и в полярных полостях обратных мицелл Tergitol NP-4 в *n*-декане. Простейшая двухстадийная модель формирования и роста частиц в мицеллах Tergitol NP-4 позволила рассчитать значения наблюдаемых констант скорости и энергий активации, на основании которых можно оценить текущий диаметр наночастиц CdS в зависимости от времени синтеза и температуры.

В отсутствие ограничивающего объема нуклеация частиц в водных растворах протекает непрерывно и сопровождается коагуляционными и седиментационными процессами. При этом в избытке реагентов объемная и поверхностная нуклеации протекают параллельно и независимо друг на друга. Смачиваемость поверхностных пленок CdS, полученных на различных подложках, зависит от размеров и морфологии частиц и может регулироваться в широких пределах.

Результаты диссертационной работы позволяют получать стабильные концентрированные органозоли CdS с частицами заданного размера, которые в перспективе могут быть использованы для создания различных рецептур сольвентных «полупроводниковых» чернил для принтерной электроники. Оригинальный способ определения шероховатости представляет практический интерес для определения термодинамических параметров модельных «идеально гладких» и химически однородных поверхностей различных материалов. Наночастицы в органозолях и пленки могут быть использованы в качестве активных элементов в фотовольтаике и фотокатализе.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлены основные закономерности образования и роста наночастиц CdS в обратномиицеллярных растворах Tergitol NP-4 в *n*-декане:
  - на первой стадии происходит образование зародышей по реакции псевдопервого порядка ( $k_1^* = 3 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ,  $E_{a1} = 156 \text{ кДж/моль}$ );
  - на второй стадии происходит автокаталитический рост наночастиц CdS по реакции второго порядка ( $k_2^* = 4 \cdot 10^{-2} - 6 \cdot 10^{-2} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $E_{a2} = 149 \text{ кДж/моль}$ ); при этом зависимость объема наночастицы от времени близка к прямолинейной;
  - на основе установленных закономерностей предложена методика получения стабильных органозолей наночастиц CdS с кинетически контролируемым размером (9-18 нм).
2. 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. Методом краевых углов исследована смачиваемость полученных пленок:
  - предложен оригинальный подход использования уравнения Вентцеля для определения шероховатости пленок с наночастицами;
  - рассчитаны краевые углы ( $76 \pm 2$ ,  $70 \pm 2$  и  $69 \pm 2$  ° для воды формамида и диэтиленгликоля, соответственно) и удельные свободные поверхностные энергии ( $28 \pm 2$  и  $33 \pm 2 \text{ мДж/м}^2$  по моделям Оуэнса-Вендта и Ву) для идеально гладкой, химически однородной поверхности CdS.
4. Продемонстрирована возможность применения гидрофильных пленок CdS в качестве фотоанодов в фотовольтаических преобразователях солнечной энергии, а мицеллярных органозолей с 9 нм наночастицами – для фотодекструкции красителей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kozhevnikova N.S., Rempel A.A., Hergert F., Magerl A. Structural study of the initial growth of nanocrystalline CdS thin films in a chemical bath // *Thin Solid Films*. – 2009. – V. 517, N. 8. – P. 2586-2589.
2. Okotrub A.V., Asanov I.P., Larionov S.V., Kudashov A.G., Leonova T.G., Bulusheva L.G. Growth of CdS nanoparticles on the aligned carbon nanotubes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2010. – V. 36, N. 12. – P. 10871-10875.
3. Qi L., Colfen H., Antonietti M. Synthesis and Characterization of CdS Nanoparticles Stabilized by Double-Hydrophilic Block Copolymers // *Nano Lett.* – 2001. – V. 1, N. 2. – P. 61-65.
4. Khan Z.R., Zulfequar M., Khan M.S. Chemical synthesis of CdS nanoparticles and their optical and dielectric studies // *J. Mater. Sci.* – 2011. – V. 46. – P. 5412–5416.
5. Pal U., Loaiza-González G., Bautista-Hernández A., Vázquez-Cuchillo O. Synthesis of CdS nanoparticles through colloidal rout // *Superficies y Vacío*. – 2000. – V. 11. – P. 40-43.
6. Agostiano A., Catalano M., Curri M.L., Della Monica M., Manna L., Vasanelli L. Synthesis and structural characterisation of CdS nanoparticles prepared in a four-components “water-in-oil” microemulsion // *Micron*. – 2000. – V. 31. – P. 253-258.
7. Zarazúa I., Esparza D., López-Luke T., Ceja-Fdez A., Reyes-Gomez J., Mora-Seró I., de la Rosa E. Effect of the electrophoretic deposition of Au NPs in the performance CdS QDs sensitized solar Cells // *Electrochim. Acta*. – 2016. – V. 188. – P. 710-717.
8. Taguchi M., Yagi I., Nakagawa M., Iyoda T., Einaga Y. Photocontrolled Magnetization of CdS-Modified Prussian Blue Nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V. 128, N. 33. – P. 10978-10982.
9. Pavel F.M., Mackay R.A. Reverse Micellar Synthesis of a Nanoparticle/Polymer Composite // *Langmuir*. – 2000. – V. 16, N. 23. – P. 8568-8574.
10. Bulavchenko A.I., Sap'yanik A.A., Demidova M.G. Synthesis and Electrophoretic Concentration of Nanoparticles of CdS in Reversed Micellar Solutions // *Russ. J. Phys. Chem. A*. – 2014. – V. 88, N. 3. – P. 509-514.
11. He Y., Wang P., Deng A.-P., Yang J., Huang Y.-P., Yang Y. Preparation of CdS Nanoparticles with Reverse Micelle Method and Photo-degradation of Malachite Green Dye // *J. Inorg. Mater.* – 2010. – V. 25, N. 11. – P. 1221-1227.
12. Harruff B.A., Bunker C.E. Spectral Properties of AOT-Protected CdS Nanoparticles: Quantum Yield Enhancement by Photolysis // *Langmuir*. – 2003. – V. 19, N. 3. – P. 893-897.

13. Chen Y., Li F., Cao W., Li T. Preparation of recyclable CdS photocatalytic and superhydrophobic films with photostability by using a screen-printing technique // *J. Mater. Chem. A*. – 2015. – V. 3. – P. 16934-16940.
14. Kozhevnikova N.S., Rempel A.A., Hergert F., Magerl A. A Study of Cadmium Sulfide Nanocrystalline Films by Grazing Incidence X-ray Diffraction // *Russ. J. Phys. Chem. A*. – 2007. – V. 81, N. 5. – P. 887-892.
15. Kudashov A.G., Leonova T.G., Kurenaya A.G., Danilovich V.S., Bulusheva L.G., Larionov S.V., Okotrub A.V. Synthesis of a hybrid material from CdS nanoparticles and carbon nanotubes // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* – 2010. – V. 59, N. 9. – P. 1720-1723.
16. Watts B.E. Solution synthesis of chalcogenides // *CNR IMEM: Parma*. – 23 p.
17. Урицкая А.А., Кигаев Г.А., Мокрушин С.Г. Кинетика и механизм образования пленок сульфида кадмия на поверхности стекла // *Коллоид. журн.* – 1965. – Т. 27, № 5. – С. 767-772.
18. Liu Y., Tan T., Wang B., Zhai R., Song X., Li E., Wang H., Yan H. Fabrication of CdS films with superhydrophobicity by the microwave assisted chemical bath deposition // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – V. 320. – P. 540-547.
19. De la Cruz Terrazas E.C., Ambrosio Lázaro R.C., Mota González M.L., Luque P.A., Castillo S.J., Carrillo-Castillo A. A simple method for the synthesis of CdS nanoparticles using a novel surfactant // *Chalcogenide Lett.* – 2015. – V. 12, N. 4. – P. 147-153.
20. Rengaraj S., Venkataraj S., Jee S.H., Kim Y., Tai C., Repo E., Koistinen A., Ferancova A., Sillanpää M. Cauliflower-like CdS Microspheres Composed of Nanocrystals and Their Physicochemical Properties // *Langmuir*. – 2011. – V. 27, N. 1. – P. 352-358.
21. Qin H., Zhao Yu., Liu H., Gao Z., Wang J., Liu D., Sang Yu., Yao B., Boughton R.I. CdS thin films on LiNbO<sub>3</sub> (104) and silicon (111) substrates prepared through an atom substitution method // *J. Solid State Chem.* – 2011. – V. 184, N. 3. – P. 725-728.
22. Samadi-Maybodi A., Sadeghi-Maleki M.-R. In-situ synthesis of high stable CdS quantum dots and their application for photocatalytic degradation of dyes // *Spectrochim. Acta, Part A*. – 2016. – V. 152. – P. 156-164.
23. Ubale A.U., Chipade K.S., Bhute M.V., Raut P.P., Malpe G.P., Sakhare Y.S., Belkhedkar M.R. Structural, Optical and Electrical Properties of Nanostructured CdS:CuS Composite Thin Films Grown by CBD Method // *IJMC*. – 2012. – V. 2, N. 4. – P. 165-172.
24. Иванова Н.И., Руделев Д.С., Сумм Б.Д. Получение наночастиц сульфида кадмия в обратных микроэмульсионных системах // *Вестн. МГУ. Сер. хим.* – 2001. – Т. 42, № 6. – С. 405-407.

25. Yang Y.J., Xiang J.W. Template-free synthesis of CuS nanorods with a simple aqueous reaction at ambient conditions // *Appl. Phys. A.* – 2005. – V. 81, N. 7. – P. 1351-1353.
26. Sedaghat Z., Taghavinia N., Marandi M. Thermal control of the size and crystalline phase of CdS nanoparticles // *Nanotechnology.* – 2006. – V. 17, N. 15. – P. 3812-3816.
27. Ni Y., Liu H., Wang F., Yin G., Hong J., Ma X., Xu Z., Self-assembly of CuS nanoparticles to solid, hollow, spherical and tubular structures in a simple aqueous-phase reaction // *Appl. Phys. A.* – 2004. – V. 79, N.8. – P. 2007-2011.
28. Ni Y., Liu H., Wang F., Liang Y., Hong J., Ma X., Xu Z. Shape controllable preparation of PbS crystals by a simple aqueous phase route // *Cryst. Growth Des.* – 2004. – V. 4, N. 4. – P. 759-764.
29. Vinogradova T.V., Markov V.F., Maskaeva L.N. Temperature Dependence of Constants of Thiourea Hydrolytic Decomposition and Cyanamide. Stepwise Ionization // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2010. – V. 80, N. 11. – P. 2341-2346.
30. Narayana S.T.N., Pushpalatha H.L., Ganesha R. Chemically deposited CdS thin film and its photoelectric performance // *J. Chem. Bio. Phy. Sci. Sec. C.* – 2017. – V. 7, N. 1. – P. 119-130.
31. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии // Л.: Химия. – 1984. – 368 с.
32. Murugadoss G. Synthesis of high quality and monodisperse CdS:Mn<sup>2+</sup>/ZnS and CdS:Mn<sup>2+</sup>/CdS core-shell nanoparticles // *Superlattices Microstruct.* – 2012. – V. 52, N. 5. – P. 1026-1042.
33. Petit C., Pileni M.P. Synthesis of cadmium sulfide in situ in reverse micelles and in hydrocarbon gels // *J. Phys. Chem.* – 1988. – V. 92, N. 8. – P. 2282-2286.
34. Tatarchuk V.V., Sergievskaya A.P., Korda T.M., Druzhinina I.D., Zaikovskiy V.I. Kinetic Factors in the Synthesis of Silver Nanoparticles by Reduction of Ag<sup>+</sup> with Hydrazine in Reverse Micelles of Triton N-42 // *Chem. Mater.* – 2013. – V. 25, N. 18. – P. 3570-3579.
35. Bulavchenko A.I., Popovetskiy P.S. Structure of Adsorption Layer of Silver Nanoparticles in Sodium Bis(2-ethylhexyl) Sulfosuccinate Solutions in n-Decane As Observed by Photon-Correlation Spectroscopy and Nonaqueous Electrophoresis // *Langmuir.* – 2014. – V. 30. – P. 12729-12735.
36. McLeod M.C., McHenry R.S., Beckman E.J., Roberts C.B. Synthesis and Stabilization of Silver Metallic Nanoparticles and Premetallic Intermediates in Perfluoropolyether/CO<sub>2</sub> Reverse Micelle Systems // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107, N. 12. – P. 2693–2700.
37. Tatarchuk V.V., Sergievskaya A.P., Druzhinina I.A., Zaikovskiy V.I. Kinetics and mechanism of the growth of gold nanoparticles by reduction of tetrachloroauric acid

- by hydrazine in Triton N-42 reverse micelles // *J. Nanopart. Res.* – 2011. – V. 13. – P. 4997-5007.
38. Sergievskaya A.P., Tatarchuk V.V., Makotchenko E.V., Mironov I.V. Formation of gold nanoparticles during the reduction of  $\text{HAuBr}_4$  in reverse micelles of oxyethylated surfactant: Influence of gold precursor on the growth kinetics and properties of the particles // *J. Mater. Res.* – 2015. – V. 30, N. 12. – P. 1925-1933.
  39. Kielbassa S., Häbich A., Schnaidt J., Bansmann J., Weigl F., Boyen H.-G., Ziemann P., Behm R.J. On the Morphology and Stability of Au Nanoparticles on  $\text{TiO}_2$  (110) Prepared from Micelle-Stabilized Precursors // *Langmuir.* – 2006. – V. 22, N. 18. – P. 7873-7880.
  40. Li X., John V.T., Zhan J., He G., He J., Spinu L. The Synthesis of Mesoporous  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  Hybrid Particles Containing Micelle- Induced Macropores through an Aerosol Based Process // *Langmuir.* – 2011. – V. 27, N. 10. – P. 6252-6259.
  41. Hernández L.I., Godin R., Bergkamp J.J., Llansola Portolés M.J., Sherman B.D., Tomlin J., Kodis G., Méndez-Hernández D.D., Bertolotti S., Chesta C.A., Mariño-Ochoa E., Moore A.L., Moore T.A., Cosa G., Palacios R.E. Spectral Characteristics and Photosensitization of  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles in Reverse Micelles by Perylenes // *J. Phys. Chem. B.* – 2013. – V. 117, N. 16. – P. 4568-4581.
  42. Calandra P., Longo A., Liveri V.T. Synthesis of Ultra-small ZnS Nanoparticles by Solid–Solid Reaction in the Confined Space of AOT Reversed Micelles // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107, N. 1. – P. 25-30.
  43. Robinson B.H., Towey T.F., Zourab S., Visser A.J.W.G., van Hoek A. Characterisation of cadmium sulphide colloids in reverse micelles // *Colloids Surf.* – 1991. – V. 61, N. C. – P. 175-188.
  44. LaMer V.K., Dinegar R.H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols // *J. Am. Chem. Soc.* – 1950. – V. 72, N. 11. – P. 4847-4854.
  45. Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // *Faraday Discuss. Chem. Soc.* – 1951. – V. 11. – P. 55-74.
  46. Finney E.E., Finke R.G. Nanocluster nucleation and growth kinetic and mechanistic studies: A review emphasizing transition-metal nanoclusters // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – V. 317. – P. 351–374.
  47. Watzky M.A., Finke R.G. Transition metal nanocluster formation kinetic and mechanistic studies. A new mechanism when hydrogen is the reductant: Slow, continuous nucleation and fast autocatalytic surface growth // *J. Am. Chem. Soc.* – 1997. – V. 119, N. 43. – P. 10382-10400.

48. Wang F., Richards V.N., Shields S.P., Buhro W.E. Kinetics and Mechanisms of Aggregative Nanocrystal Growth // *Chem. Mater.* – 2014. – V. 26, N. 1. – P. 5-21.
49. Shields S.P., Richards V.N., Buhro W.E. Nucleation Control of Size and Dispersity in Aggregative Nanoparticle Growth. A Study of the Coarsening Kinetics of Thiolate-Capped Gold Nanocrystals // *Chem. Mater.* – 2010. – V. 22, N. 10. – P. 3212-3225.
50. Emin S.M., Dushkin C.D., Nakabayashi S., Adachi E. Growth kinetics of CdSe nanoparticles synthesized in reverse micelles using bis(trimethylsilyl) selenium precursor // *CEJC.* – 2007. – V. 5, N. 2. – P. 590-604.
51. Spirin M.G., Brichkin S.B., Razumov V.F. Growth kinetics for AgI nanoparticles in AOT reverse micelles: Effect of molecular length of hydrocarbon solvents // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – V. 326. – P. 117-120.
52. Kimijima K., Sugimoto T. Growth Mechanism of AgCl Nanoparticles in a Reverse Micelle System // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108, N. 12. – P. 3735-3738.
53. D'Souza L., Suchopar A., Richards R.M. In situ approaches to establish colloidal growth kinetics // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – V. 279. – P. 458-463.
54. Katherine M.M., George W.L. Spectroscopic determination of the size of cadmium sulfide nanoparticles formed under environmentally relevant conditions // *J. Environ. Monit.* – 2010. – V. 12, N. 4. – P. 890-897.
55. Поликарпова Ю.С. Комплексообразование кадмия и свинца (II) с тиомочевинной состав и свойства гидрохимически осажденных пленок PbS и  $Cd_xPb_{1-x}S$  на пористом стекле: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. – Екатеринбург, 2006. – 147 с.
56. Антипов В.В., Кукушкин С.А., Осипов А.В. Эпитаксиальный рост пленок сульфида кадмия на кремнии // *Физика тв. тела.* – 2016. – Т. 58, В. 3, 612-615.
57. Самофалова Т.В., Семенов В.Н., Наумов А.В., Ховив А.М., Харин А.Н., Лебедева Т.С. Синтез и свойства пленок CdS из тиомочевинных комплексов // *Конденсированные среды и межфазные границы.* – Т. 13, № 4. – С. 504-509.
58. More P.D. Role of Substrate Temperatures on Structural, Optical, Wetting and Electrical Transport Properties of CdS Thin Films // *JSEMAT.* – 2013. – V. 3. – P. 43-47.
59. Ramprasad S., Su Y.-W., Chang C.-H., Paul B.K., Palo D.R. Continuous microreactor-assisted solution deposition for scalable production of CdS films // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* – 2013. – V. 2, N. 9. – P. 333-337.
60. Angelo M.S., McCandless B.E., Birkmire R.W., Rykov R.A., Chen J.G. Contact Wetting Angle as a Characterization Technique for Processing CdTe/CdS Solar Cells // *Prog. Photovolt: Res. Appl.* – 2007. – V. 15, N. 2. – P. 93-111.
61. Narayana S.T.N., Pushpalatha H.L., Ganesha R. Chemical bath deposition of CdSe and its photoelectrochemical performance // *J. Chem. Bio. Phy. Sci. Sec. C.* – 2017. – V. 7, N. 2. – P. 211-222.

62. Жуковский М.А., Гнатюк Ю.И., Смирнова Н.П., Еременко А.М. Структура и фотокаталитические свойства  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2/\text{CdS}$  нанокompозитов // ХФП. – 2007. – В. 13. – С. 130-135.
63. Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания // М.: Химия. – 1976. – 234 с.
64. Badge I., Bhawalkar S.P., Jia L., Dhinojwala A. Tuning surface wettability using single layered and hierarchically ordered arrays of spherical colloidal particles // Soft Matter. – 2013. – V. 9, N. 11. – P. 3032-3040.
65. Marmur A. Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be? // Langmuir. – 2003. – V. 19, N. 20. – P. 8343-8348.
66. Dhawale D.S., Dubal D.P., Deokate R.J., Gujar T.P., Sun Y.K., Lokhande C.D. PVA assisted growth of hydrophobic honeycomb network of CdS thin films // J. Alloys Compd. – 2010. – V. 503, N. 2. – P. 422-425.
67. Галлямов М.О., Никитин Л.Н., Николаев А.Ю., Образцов А.Н., Бузник В.М., Хохлов А.Р. Формирование ультрагидрофобных поверхностей осаждением покрытий из сверхкритического диоксида углерода // Коллоид. журн. – 2007. – Т. 69, № 4. – С. 448-462.
68. Njobuenwu D.O., Oboho E.O., Gumus R.H. Determination of Contact Angle from Contact Area of Liquid Droplet Spreading on Solid Substrate // Leonardo Electron J Pract Technol. – 2007. – N. 10. – P. 29-38.
69. Fowkes F.M. Attractive forces at interfaces // Ind. Eng. Chem. – 1964. – V. 56, N. 12. – P. 40-52.
70. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д. Метод смачивания в физико-химических исследованиях поверхностных свойств твердых тел // Структура и динамика молекулярных систем. – 2008. – Т. 2. – № 4-А. – С. 124-133.
71. Wolf R., Sparavigna A.C. Role of Plasma Surface Treatments on Wetting and Adhesion // Engineering. – 2010. – V. 2, N. 6. – P. 397-402.
72. Skłodowska A., Matlakowska R. Influence of exopolymers produced by bacterial cells on hydrophobicity of substrate surface // Biotechnol. Tech. – 1997. – V. 11, N. 11. – P. 837-840.
73. Marmur A. From Hygrophilic to Superhydrophobic: Theoretical Conditions for Making High-Contact-Angle Surfaces from Low-Contact-Angle Materials // Langmuir. – 2008. – V. 24, N. 14. – P. 7573-7579.
74. Tuteja A., Choi W., McKinley G.H., Cohen R.E., Rubner M.F. Design Parameters for Superhydrophobicity and Superoleophobicity // MRS Bull. – 2008. – V. 33, N. 8. – P. 752-758.

75. Marmur A. The Lotus Effect: Superhydrophobicity and Metastability // *Langmuir*. – 2004. – V. 20, N. 9. – P. 3517-3519.
76. Kim J.-G., Choi H.J., Park K.-C., Cohen R.E., McKinley G.H., Barbastathis G. Multifunctional Inverted Nanocone Arrays for Non-Wetting, Self-Cleaning Transparent Surface with High Mechanical Robustness // *Small*. – 2014. – V. 10, N. 12. – P. 2487-2494.
77. Zhang W., Shi Z., Zhang F., Liu X., Jin J., Jiang L. Superhydrophobic and Superoleophilic PVDF Membranes for Effective Separation of Water-in-Oil Emulsions with High Flux // *Adv. Mater.* – 2013. – V. 25, N. 14. – P. 2071-2076.
78. Ma Y., Cao X., Feng X., Ma Y., Zou H. Fabrication of super-hydrophobic film from PMMA with intrinsic water contact angle below 90° // *Polymer*. – 2007. – V. 48, N. 26. – P. 7455-7460.
79. Zheng L., Chan K. Enhanced adhesion of superhydrophobic ZnO surface // *Ga J Sci.* – 2016. – V. 74, N. 2. – P. 1-8.
80. Hsieh C.-T., Wu F.-L., Chen W.-Y. Contact Angle Hysteresis and Work of Adhesion of Oil Droplets on Nanosphere Stacking Layers // *J. Phys. Chem. C*. – 2009. – V. 113, N. 31. – P. 13683-13688.
81. Loeb G.I. Modern approaches to wettability: Theory and Applications. Ed. by Loeb G.I., Schrader M.E. // Springer. – 1992. – 452 p.
82. Young T. An essay on the cohesion of fluids // *Philos. Trans. Royal Soc.* – 1805. – V. 95. – P. 65-87.
83. Ройх И.Л., Ордынская В.В., Болотин И.П. О влиянии механической обработки на величину поверхности металлов // *ДАН СССР*. – 1962. – Т. 146, № 6. – С. 1316-1317.
84. Durán J.D.G., Zurita L., Guindo M.C., Delgado A.V., González-Caballero F. Surface thermodynamic properties of cadmium sulfide // *Appl. Surf. Sci.* – 1994. – V. 81, N. 1. – P. 1-9.
85. Wenzel R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water // *Ind. Eng. Chem.* – 1936. – V. 28, N. 8. – P. 988-994.
86. Johnson R.E., Dettre R.H. Surface and Colloid Science. Ed. by Matijevic E. // New York: Wiley Interscience. – 1969. – v. 2. – 85-154 p.
87. Extrand C.W., Kumagai Y. An Experimental Study of Contact Angle Hysteresis // *J. Colloid Interface Sci.* – 1997. – V. 191. – P. 378-383.
88. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // *Успехи химии*. – 2008. – Т. 77, № 7. – С. 619-638.

89. Придатко А.В., Миронюк А.В., Свидерский В.А. Анализ подходов к математическому описанию характеристик материалов с повышенной гидрофобностью // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2015. – Т. 5, № 5(77). – С. 30-41.
90. Де Жен П.Ж. Смачивание: статика и динамика // Усп. физ. наук. – 1987. – Т. 151, В. 4. – С. 619-681.
91. Ramos-Canut S. Wetting properties of nanostructured surfaces // Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. – 2006. – V. 245, N 1. – P.322-326.
92. Choi W., Tuteja A., Mabry J.M., Cohen R.E., McKinley G.H. A modified Cassie–Baxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces // J. Colloid Interface Sci. – 2009. – V. 339. – P. 208-216.
93. Cassie A.B.D., Baxter S. Wettability of porous surfaces // Trans. Faraday Soc. – 1944. – V. 40. – P. 546-551.
94. Patankar N.A. On the modeling of hydrophobic contact angles on rough surfaces // Langmuir. – 2003. – V. 19, N. 4. – P. 1249-1253.
95. Werner O., Wagberg L., Lindstrom T. Wetting of Structured Hydrophobic Surfaces by Water Droplets // Langmuir. – 2005. – V. 21, N. 26. – P. 12235-12243.
96. Feng L., Song Y., Zhai J., Liu B., Xu J., Jiang L., Zhu D. Creation of a superhydrophobic surface from an amphiphilic polymer // Angew. Chem. Int. Ed. – 2003. – V. 42, N. 7. – P. 800-802.
97. Sun T., Feng L., Gao X., Jiang L. Bioinspired surfaces with special wettability // Acc. Chem. Res. – 2005. – V. 38, N. 8. – P. 644-652.
98. Abdelsalam M.E., Bartlett P.N., Kelf T., Baumberg J. Wetting of regularly structured gold surfaces // Langmuir. – 2005. – V. 21, N. 5. – P. 1753-1757.
99. Tuteja A., Choi W., Ma M., Mabry J.M., Mazzella S.A., Rutledge G.C., McKinley G.H., Cohen R.E. Designing superoleophobic surfaces // Science. – 2007. – V. 318, N. 5856. – P. 1618-1622.
100. McNutt J.E., Andes G.M. Wetting of heterogeneous surfaces // J. Polym. Sci. A. – 1960. – V. 45, N. 145. – P. 255-257.
101. Соболева О.А. Избирательное смачивание гетерогенных поверхностей растворами ПАВ // Вестн. МГУ. Сер. хим. – 2008. – Т. 49, № 1. – С. 11-16.
102. Бочкарева С.С. Синтез гибридных композитов золь-гель методом // Химическая технология. – 2016. – Т. 6, № 3. – С. 82-93.
103. Kwok D.Y., Neumann A.W. Contact angle measurements and contact angle interpretation // Adv. Colloid Interface Sci. – 1999. – V. 81, N. 3. – P. 167-249.
104. Cantin S., Bouteau M., Benhabib F., Perrot F. Surface free energy evaluation of well-ordered Langmuir–Blodgett surfaces, Comparison of different approaches // Colloids Surf., A. – 2006. – V. 276. – P. 107-115.

105. Shimizu R.N., Demarquette N.R. Evaluation of Surface Energy of Solid Polymers Using Different Models // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2000. – V. 76, N. 12. – P. 1831-1845.
106. Fowkes F.M. Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces // *J. Phys. Chem.* – 1962. – V. 66, N. 2. – P. 382-386.
107. Rogowska R. Surface free energy of thin-layer coatings deposited by means of the arc-vacuum method // *Maintenance problems.* – 2006. – V. 2. – P. 193-204.
108. Глазков С.С., Козлов В.А., Пожидаева А.Е., Рудаков О.Б. Поверхностные энергетические характеристики композитов на основе природных полимеров // *Сорб. и хром. процессы.* – 2009. – Т. 9, В. 1. – С. 58-66.
109. Fowkes F.M., Mostafa M.A. Acid-Base Interactions in Polymer Adsorption // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* – 1978. – V. 17, N. 1 – P. 3-7.
110. Owens D.K., Wendt R.C. Estimation of the surface free energy of polymers // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1969. – V. 13, N. 8. – P. 1741-1747.
111. Wu S. *Polymer Interface and Adhesion* // New York: Marcel Dekker. – 1982. – 169-214 p.
112. Harieche B., Boudine B, Halimi O., Fischer A., Boudrioua A., Sebais M. Structural and optical characterization of CdS nanocrystals embedded in polystyrene matrix // *J. Opt. Adv. Mater.* – 2011. – V. 13, N. 6. – P. 693-696.
113. Kamat P.V. Boosting the Efficiency of Quantum Dot Sensitized Solar Cells through Modulation of Interfacial Charge Transfer // *Acc. Chem. Res.* – 2012. – V. 45, N. 11. – P. 1906-1915.
114. Van Oss C.J., Chaudhury M.K., Good R.J. Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems // *Chem. Rev.* – 1988. – V. 88, N. 6. – P. 927-941.
115. Schultz J., Tsutsumi K., Donnet J.-B. Surface properties of high-energy solids. I. Determination of the dispersive component of the surface free energy of mica and its energy of adhesion to water and *n*-alkanes // *J. Colloid. Interface Sci.* – 1977. – V. 59, N. 2. – P. 272-276.
116. Schultz J., Tsutsumi K., Donnet, J.-B. Surface properties of high-energy solids. II. Determination of the nondispersive component of the surface free energy of mica and its energy of adhesion to polar liquids // *J. Colloid. Interface Sci.* – 1977. – V. 59, N. 2. – P. 277-282.
117. Chibowski E., Staszczuk P. Determination of Surface Free Energy of Kaolinite // *Clays Clay Miner.* – 1988. – V. 36, N. 5. – P. 455-461.

118. Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы // М.: Наука. – 1987. – 400 с.
119. Good R.J., Girifalco L.A., Kraus G. A Theory for Estimation of Interfacial Energies. II. Application to Surface Thermodynamics of Teflon and Graphite // J. Phys. Chem. – 1958. – V. 62, N. 11. – P. 1418-1421.
120. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Цветкова Д.С., Карзов И.М., Алентьев А.Ю. Краевые углы смачивания как индикаторы структуры поверхностей полимеров // ЖСХ. – 2011. – Т. 52, № 6. – С. 1224-1231.
121. Случинская И.А. Основы материаловедения и технологии полупроводников // М.: Мир. – 2002. – 376 с.
122. Bhattacharya P., Ghosh S., Stiff-Roberts A.D. Quantum dot opto-electronic devices // Annu. Rev. Mater. Res. – 2004. – V. 34. – P. 1-40.
123. Вавилов В.С. Особенности физики широкозонных полупроводников и их практических применений // УФН. – 1994. – Т. 164, № 3. – С. 287-296.
124. Levy L., Feltin N., Ingerl D., Pileni M.P. Isolated  $Mn^{2+}$  in CdS Quantum Dots // Langmuir. – 1999. – V. 15, N. 10. – P. 3386-3389.
125. Robel I., Bunker B.A., Kamat P.V. Single-Walled Carbon Nanotube–CdS Nanocomposites as Light-Harvesting Assemblies: Photoinduced Charge-Transfer Interactions // Adv. Mater. – 2005. – V. 17, N. 20. – P. 2458-2463.
126. Chen C.C., Lu C.S., Chung Y.C., Jan J.L. UV light induced photodegradation of malachite green on  $TiO_2$  nanoparticles // J. Hazard. Mater. – 2007. – V. 141, N. 3. – P. 520-528.
127. Bansal P., Bhullar N., Sud D. Studies on photodegradation of malachite green using  $TiO_2/ZnO$  photocatalyst // Desalin Water Treat. – 2009. – V. 12, N. 1-3. – P. 108-113.
128. Xu Y., Langford C.H. UV- or Visible-Light-Induced Degradation of X3B on  $TiO_2$  Nanoparticles: The Influence of Adsorption // Langmuir. – 2001. – V. 17, N. 3. – P. 897-902.
129. Wang L., Li R., Liu J., Han J. Synthesis of Au@CdS core-shell nanoparticles and their photocatalytic capacity researched by SERS // J. Mater. Sci. – 2017. – V. 52, N. 4. – P. 1847-1855.
130. Jian R., Zhu H., Zeng G., Xiao L., Guan Yu. Synergy of adsorption and visible light photocatalysis to decolor methyl orange by activated carbon/nanosized CdS/chitosan composite // J. Cent. South Univ. Technol. – 2010. – V. 17. – P. 1223-1229.
131. Jiang D., Xu Y., Wu D., Sun Y. Visible-light responsive dye-modified  $TiO_2$  photocatalyst // J. Solid State Chem. – 2008. – V. 181, N. 3. – P. 593-602.

132. Uchihara T., Fukuda N., Miyagi E. Subpicosecond spectroscopic studies on the photochemical events of 2-dimethylaminoethanethiol-capped CdS nanoparticles in water // *J. Photochem. Photobiol., A*. – 2005. – V. 169, N. 3. – 309-315.
133. Wang P., Jiang T., Zhu C., Zhai Yu., Wang D., Dong S. One-Step, Solvothermal Synthesis of Graphene-CdS and Graphene-ZnS Quantum Dot Nanocomposites and Their Interesting Photovoltaic Properties // *Nano Res.* – 2010. – V. 3, N. 11. – P. 794-799.
134. Jelle B.P., Ng S., Gao T., Mofid S.A., Kolås T. A review of materials science research pathways and opportunities for building integrated photovoltaics // *JECM* – 2016. – V. 3, N. 2. – P. 83-92.
135. Комолов А.С., Лазнева Э.Ф., Чепилко Н.С., Герасимова Н.Б. Фотовольтаические свойства гетероперехода на основе пленок фталоцианина меди на поверхности поликристаллического сульфида кадмия // *Физика тв. тела*. – 2013. – Т. 55, В. 7. – С. 1277-1280.
136. Юрре Т.А., Рудая Л.И., Климова Н.В., Шаманин В.В. Органические материалы для фотовольтаических и светоизлучающих устройств // *ФТП*. – 2003. – Т. 37, В. 7. – С. 835-843.
137. Биленко Д.И., Галушка В.В., Жаркова Э.А., Мысенко И.Б., Терин Д.В., Хасина Е.И. Фотоэлектрические и фотовольтаические свойства структур на основе мезопористого кремния, пассивированного железом // *ФТП*. – 2014. – Т. 48, В. 10. – С. 1405-1408.
138. Костромин С.В., Малов В.В., Тамеев А.Р., Бронников С.В., Sacaescu L. Гетеропереходная фотовольтаическая ячейка на основе смеси сополимера силана с производным фуллерена C<sub>70</sub> // *Письма в ЖТФ*. – 2016. – Т. 42, В. 1. – С. 49-55.
139. Jun H.K., Careem M.A., Arof A.K. A Suitable Polysulfide Electrolyte for CdSe Quantum Dot-Sensitized Solar Cells // *IJP*. – 2013. – V. 2013, N. 942139. – P. 1-10.
140. Ren F., Li S., He C. Electrolyte for quantum dot-sensitized solar cells assessed with cyclic voltammetry // *Sci China Mater.* – 2015. – V. 58, N. 6. – P. 490-495.
141. Jovanovski V., Gonzalez-Pedro V., Giménez S., Azaceta E., Cabañero G., Grande H., Tena-Zaera R., Mora-Seró I., Bisquert J. A Sulfide/Polysulfide-Based Ionic Liquid Electrolyte for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133, N. 50. – P. 20156-20159.
142. Abdulelah H., Ali B., Mahdi M.A., Abdullah A.Q., Hassan J.J., Al-Taay H.F., Jennings P. Fabrication and characterization of porous CdS/dye sensitized solar cells // *J. Kufa Phys.* – 2016. – V. 8, N. 2. – P. 58-68.

143. Genovese M.P., Lightcap I.V., Kamat P.V. Sun-Believable Solar Paint. A Transformative One-Step Approach for Designing Nanocrystalline Solar Cells // *ACS Nano*. – 2012. – V. 6, N. 1. – P. 865-872.
144. Mahdi M.A., Kasem S.J., Hassen J.J., Swadi A.A., Al-Ani S.K.J. Structural and optical properties of chemical deposition CdS thin films // *Int. J. Nanoelectronics and Materials*. – 2009. – V. 2. – P.163-172.
145. Al-Taay H.F., Mahdi M.A., Parlevliet D., Jennings P. Fabrication and Characterization of Solar Cells Based on Silicon Nanowire Homojunctions // *Silicon*. – 2017. – V. 9, N. 1. – P. 17-23.
146. Булавченко А.И., Подлипская Т.Ю., Торгов В.Г. Структурные перестройки обратных мицелл оксиэтилированных ПАВ при инъекционной солюбилизации растворов HCl // *Журн. физ. химии*. – 2004. – Т. 78, № 12. – С. 2258-2263.
147. Kuo S., Osterle F. High Field Electrophoresis in Low Conductivity Liquids // *J. Colloid Interface Sci*. – 1967. – V. 25. – P. 421-426.
148. Domínguez A., Fernández A., González N., Iglesias E., Montenegro L. Determination of Critical Micelle Concentration of Some Surfactants by Three Techniques // *J. Chem. Educ.* – 1997. – V. 74, N. 10. – P. 1227-1231.
149. PDF-2. Powder Diffraction File, Release 2010, International Centre for Diffraction Data. USA, 2010.
150. Besson C., Finney E.E., Finke R.G. Nanocluster nucleation, growth, and then agglomeration kinetic and mechanistic studies: A more general, four-step mechanism involving double autocatalysis // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17, N. 20. – P. 4925-4938.
151. Kent P.D., Mondloch J.E., Finke R.G. A Four-Step Mechanism for the Formation of Supported-Nanoparticle Heterogenous Catalysts in Contact with Solution: The Conversion of Ir(1,5-COD)Cl/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Ir(0)<sub>-170</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. // *J. Am. Chem. Soc.* – 2014. – V. 136, N. 5. – P. 1930-1941.
152. Kolodin A.N., Tatarchuk V.V., Bulavchenko A.I., Poleeva E.V. Synthesis and Electrophoretic Concentration of Cadmium Sulfide Nanoparticles in Reverse Microemulsions of Tergitol NP-4 in n-Decane // *Langmuir*. – 2017. – V. 33, N. 33. – P. 8147-8156.
153. Колодин А.Н., Булавченко А.И., Татарчук В.В., Полеева Е.В. Синтез и рост нанокристаллов CdS в супрамолекулярных мицеллярных системах Tergitol Np-4/ n-декан и перспективы их применения в качестве фотостабилизаторов // VI Международная конференция по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов: тез. докл. – Туапсе, 2016. – С. 34.

154. Veamatahau A., Jiang B., Seifert T., Makuta S., Latham K., Kanehara M., Teranishi T., Tachibana Y. Origin of surface trap states in CdS quantum dots: relationship between size dependent photoluminescence and sulfur vacancy trap states // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – V. 17, N. 4. – P. 2850-2858.
155. Ремпель С.В., Разводов А.А., Небогатилов М.С., Шишкина Е.В., Шур В.Я., Ремпель А.А. Размеры и флуоресценция квантовых точек сульфида кадмия // *ФТТ.* – 2013. – Т. 55, № 3. – С. 567-571.
156. Булавченко А.И., Колодин А.Н., Подлипская Т.Ю., Демидова М.Г., Максимовский Е.А., Бейзель Н.Ф., Ларионов С.В., Окотруб А.В. Исследование образования наночастиц сульфида кадмия в аммиачно-тиомочевинных растворах методами фотон-корреляционной спектроскопии и спектрофотометрии // *Журн. физ. химии.* – 2016. – Т. 90, № 5. – С. 768-772.
157. Колодин А.Н., Булавченко А.И., Демидова М.Г., Максимовский Е.А., Подлипская Т.Ю. Закономерности формирования наночастиц сульфида кадмия и пленок на их основе в водных тиомочевинных системах // *IV Международная конференция «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела»: тез. докл. – Туапсе, 2015. – С. 45.*
158. Булавченко А.И., Колодин А.Н., Демидова М.Г., Подлипская Т.Ю., Максимовский Е.А., Гевко П.Н., Корольков И.В., Рахманова М.И., Ларионов С.В., Окотруб А.В. Механизм формирования наночастиц сульфида кадмия на полистирольных подложках из аммиачно-тиомочевинных растворов // *Журн. физ. химии.* – 2016. – Т. 90, № 4. – С. 592-597.
159. Окотруб А.В., Булушева Л.Г., Ларионов С.В., Булавченко А.И., Асанов И.П., Каныгин М.А., Гевко П.Н., Федосеева Ю.В., Гусельников А.В., Куреня А.Г., Колодин А.Н., Демидова М.Г., Подлипская Т.Ю. Синтез и свойства гибридных наноструктур CdS-УНТ // *XVIII конкурс-конференция научных работ имени академика А.В. Николаева: тез. докл. – Новосибирск, 2014. – С. 24.*
160. Ворох А.С., Ремпель А.А. Атомная структура наночастиц сульфида кадмия // *Физика тв. тела.* – 2007. – Т. 49, В. 1. – С. 143-148.
161. Kaushik D., Singh R.R., Sharma M., Gupta D.K., Lalla N.P., Pandey R.K. A study of size dependent structure, morphology and luminescence behavior of CdS films on Si substrate // *Thin Solid Films.* – 2007. – V. 515, N. 18. – P. 7070-7079.
162. Kumar P., Saxena N., Chandra R., Gao K., Zhou S., Agarwal A., Singh F., Gupta V., Kanjilal D. SHI induced enhancement in green emission from nanocrystalline CdS thin films for photonic applications // *J. Lumin.* – 2014. – V. 147. – P. 184-189.

163. Tamborra M., Striccoli M., Comparelli R., Curri M.L., Petrella A., Agostiano A. Optical properties of hybrid composites based on highly luminescent CdS nanocrystals in polymer // *Nanotechnology*. – 2004. – V. 15, N. 4. – S240.
164. Aguilar-Hernández J., Sastre-Hernández J., Ximello-Quiebras N., Mendoza-Pérez R., Vigil-Galán O., Contreras-Puente G., Cárdenas-García M. Influence of the S/Cd ratio on the luminescent properties of chemical bath deposited CdS films // *Sol. Energy Mater. Sol.* – 2006. – V. 90, N 15. – P. 2305-2311.
165. Колодин А.Н. Изучение смачиваемости на гладкой химически однородной поверхности CdS // Конкурс-конференция молодых учёных, посвященная 60-летию ИХХ СО РАН: тез. докл. – Новосибирск, 2017. – С. 12.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит за сотрудничество и помощь весь коллектив лаборатории химии экстракционных процессов ИНХ СО РАН. Отдельно хотелось бы поблагодарить своего научного руководителя д.х.н., зав. лаб. **Александра Ивановича Булавченко** за грамотное и эффективное руководство и наставления на всем протяжении выполнения диссертационной работы.

Кроме того, автор благодарит всех соавторов опубликованных работ и коллег за помощь и важные замечания при выполнении работ и обсуждении результатов: д.х.н. **Владимира Владимировича Татарчука** за помощь в обработке кинетических данных и разработке кинетической модели, к.х.н. **Марину Геннадиевну Демидову** за помощь в пробоподготовке образцов для анализа методом ААС, н.ч. **Нину Федоровну Бейзель** за анализ водных растворов CdS методом ААС, к.х.н. **Евгения Анатольевича Максимовского** за анализ пленок CdS методом СЭМ и EDX, к.ф.-м.н. **Владимира Ивановича Зайковского** (ИК СО РАН) за анализ наночастиц CdS методом ПЭМ, д.ф.-м.н. **Александра Владимировича Окотруба** за предоставленные чистые химически однородные подложки предметного стекла, ИТО-стекла и матового стекла, к.х.н. **Илью Викторовича Королькова** за анализ пленок CdS методом РФА, к.ф.-м.н. **Рахманову Мариану Ивановну** за спектры люминесценции пленок CdS.