

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Кузнецовой Юлии Викторовны

«Влияние стабилизирующих оболочек на структурные характеристики и оптические свойства наночастиц сульфида кадмия», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

Актуальность работы

Понимание взаимосвязей между условиями синтеза, химическим составом, структурой и физико-химическими свойствами является неотъемлемой частью разработки и получения функциональных материалов. Материалы на основе наноразмерного сульфида кадмия являются перспективными для ряда инновационных практических приложений, таких как новые источники излучения, фотокатализ, биосенсоры и адресная доставка лекарств. Помимо прикладных аспектов, фундаментальная проблематика решаемых задач связана с углублённым изучением возможностей управления структурой, размерами, формой и оптическими свойствами наночастиц.

Одной из наиболее важных проблем является установление влияния неорганических пассивирующих оболочек и органических поверхностных лигандов на оптические и физико-химические свойства наноразмерного CdS, а также поиск способов управления этими свойствами в гибридных структурах типа ядро/оболочка. В диссертационной работе Кузнецовой Ю.В. систематически исследуются наночастицы сульфида кадмия в разных матрицах с целью установления взаимосвязей между условиями синтеза, структурными характеристиками и оптическими свойствами. Тематика диссертационной работы является актуальной как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Актуальность и важность проблематики работы подтверждается тем, что отдельные её этапы проводились при поддержке государственного задания ИХТТ УрО РАН на 2013-2015 годы (проект ГР № 01201364476) и Российского

фонда фундаментальных исследований в 2014-2018 годах (проекты № 14-03-00869 и № 17-03-00702).

В соответствии с актуальностью темы и выбранными объектами исследования в диссертации четко сформулирована цель работы и поставлены задачи по синтезу наночастиц сульфида кадмия в разных матрицах, установлению влияния условий синтеза на атомную структуру, размер и морфологию частиц, в также исследованию оптических свойств наночастиц CdS.

Структура и анализ работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения с выводами и списка литературы (219 наименований). Общий объем диссертации составляет 152 страницы, 47 рисунков и 17 таблиц.

В **первой** главе проводится подробный анализ литературных данных, необходимый для постановки и обоснования темы исследования. В частности, в ней содержится информация об атомной структуре, электронном строении, оптических и люминесцентных свойствах микро- и нанокристаллического сульфида кадмия, отмечены особенности синтеза и стабилизации наночастиц в водных растворах и матрице стекла.

Во **второй** главе дано описание объектов и методов исследования. Здесь нужно отметить широкий набор физических и химических методов исследования. В их число входят рассеяние на малых углах рентгеновских лучей и нейтронов, рентгеновская дифракция в широком диапазоне угла рассеяния, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, ядерный магнитный резонанс на протонах, динамическое рассеяние света. Для исследования оптических свойств применен комплекс экспериментальных методик оптической и люминесцентной (в том числе времяразрешенной) спектроскопии. Описание методик и дальнейшая работа с полученными экспериментальными данными позволяет заключить, что автор глубоко разбирается в тонкостях методик, знает их сильные и слабые стороны. Все это

свидетельствует о высокой и разносторонней квалификации автора диссертации как экспериментатора.

Третья и четвертая главы посвящены оригинальным исследованиям. Здесь прежде всего необходимо отметить многофакторный характер диссертационного исследования. В частности, в работе изучены оптические свойства наночастиц сульфида кадмия, влияние на них условий синтеза, стабилизаторов, атомной структуры, дисперсности и морфологии наночастиц, результаты получены для двух технологий их синтеза (в матрице стекла и водных суспензиях).

Характеризуя диссертационную работу в целом, следует отметить, что в ней представлен обширный экспериментальный материал. Отдельные разделы работы взаимосвязаны и логично дополняют друг друга. Работа написана хорошим научным языком и аккуратно оформлена.

Достоверность результатов

Для решения поставленных задач использован широкий спектр современных экспериментальных методов. Исследования структурных характеристик и фотолюминесцентных свойств материалов выполнены на современном оборудовании, позволяющем проводить прецизионные измерения. Следует отметить, что определение структурных характеристик материалов обоснованно выполнено с использованием ряда методик, среди которых малоугловое рассеяние рентгеновского излучения и нейтронов, рентгеновская дифракция, просвечивающая электронная микроскопия и динамическое рассеяние света. Для исследования оптических свойств применен комплекс экспериментальных методик оптической и люминесцентной (в том числе времяразрешенной) спектроскопии. При этом большая часть работы проведена автором в ведущих международных научно-исследовательских центрах (синхротрон ELETTRA, г. Триест, Австрия; Университет Вюрцбурга, Германия; нейтронный реактор FRM II, Гарчинг, Германия; Технический университет Граца, Австрия). Величины всех экспериментальных и расчетных параметров приведены в диссертации и автореферате с достаточной точностью.

При интерпретации результатов автор опирается на общепринятые научные представления и концепции, выполняет сопоставление полученных результатов с литературными данными. Все вышесказанное позволяет утверждать, что полученные в работе данные являются достоверными.

Степень обоснованности научных положений

Научные положения и выводы, сформулированные в диссертационной работе, основаны на экспериментальных данных, полученных с использованием современного аттестованного оборудования, и результатах анализа этих данных, выполненного с применением физических моделей, использование которых представляется достаточно обоснованным. Наблюдаемые зависимости структурных характеристик и оптических свойств наночастиц сульфида кадмия от условий синтеза и используемого инкапсулятора сопоставляются с литературными данными и хорошо с ними согласуются, что свидетельствует о достоверности результатов и выводов работы. Кроме этого, научные положения, выводы и рекомендации соответствуют цели и задачам диссертации.

Новизна результатов

В работе проведено систематическое исследование влияния условий синтеза на структурные характеристики и фотолюминесцентные свойства наночастиц сульфида кадмия. Результаты впервые позволили установить, что синтез в жестких условиях (в матрице силикатного стекла) позволяет регулировать скорость формирования наночастиц CdS, изменять форму частиц от сферической до эллипсоидной и получить высокую эффективность конверсии УФ излучения ($KB = 16\%$). В случае синтеза наночастиц CdS в мягких условиях (в водном растворе) было впервые установлено, что замена стабилизирующей оболочки ЭДТА на МПС или ZnS не приводит к значительному изменению спектра фотолюминесценции и что излучательные центры локализованы в объеме наночастиц, а не на поверхности. Еще одним важным результатом является формирование структурного дефекта на основе

кислорода при их синтезе в матрице стекла или водном растворе, который оказывает значительное влияние на фотолюминесцентные свойства наночастиц CdS.

Значимость для науки и практики полученных результатов

Диссертационная работа вносит вклад в объяснение физико-химических процессов, формирующих люминесцентные свойства наноразмерных сульфидов. Результаты, полученные в ходе работы, расширяют представления о взаимосвязи химического состава, структуры и свойств инкапсулированных наночастиц CdS. Получен большой объем надежных экспериментальных данных, которые могут быть использованы при разработке новых функциональных материалов для оптоэлектронных устройств, а также флуоресцентных меток для визуализации тканей, биодиагностики и адресного транспорта биоактивных агентов как *in vitro*, так и *in vivo*. Показано, что синтез фотолюминесцентных наночастиц CdS в матрице силикатного стекла и водных растворах с использованием стабилизаторов на основе МПС и ZnS обеспечивает их устойчивость к фотодеградации. Это позволяет применять их в качестве фотокатализаторов, работающих в видимом диапазоне света.

Публикации, отражающие основное содержание диссертации

По материалам диссертационного исследования опубликованы 8 статей российских и международных журналах, входящих в перечень ВАК РФ. Результаты работы докладывались и обсуждались на международных, всероссийских и региональных конференциях (10 докладов). Автореферат диссертации и опубликованные статьи достаточно полно отражают основное содержание работы. Текст диссертации соответствует заявленной теме, а также паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия. Научный уровень диссертации высокий. Достоверность полученных результатов, их теоретическая и практическая значимость, научные положения и выводы, сформулированные автором, сомнений не вызывают.

В ходе ознакомления с текстом диссертации и автореферата появилось несколько вопросов и замечаний:

1. В п. 2.2.8 автор весьма детально излагает способы описания распределения наночастиц по размерам, однако непонятно, какое усреднение было взято из ПО спектрометра DLS Malvern для характеристики гидродинамического диаметра наночастиц, в частности z- (по интенсивности), или n- (усреднение по числу)?

2. Рис. 3.5 на стр. 67: не понятно, что изображает ось Y?

3. В таблице 3.2 – «Элементный состав стекла» в столбце «Экспериментальный состав, ат. %» число значащих цифр для ряда элементов избыточно, например, содержание кислорода приведено как «66.85±1.45». Не обозначены также число параллельных измерений и доверительная вероятность.

4. При сопоставлении диаметров наночастиц CdS в растворе, полученных разными способами, автор приводит данные ПЭМ (4.4 нм) и DLS (16 нм). Столь значительное расхождение объяснено фиксацией DLS адсорбционного слоя вместе с частицей, который не «видит» ПЭМ. Однако, скорее всего в случае DLS использован z-усредненный диаметр, а в случае ПЭМ – усредненный по числу.

5. В подписях к рисункам со спектрами оптического поглощения (конкретнее «спектрами экситонного поглощения») не приводятся толщина образцов и длина кювет, что не дает возможности оценить молярные коэффициенты поглощения.

Высказанные замечания имеют в основном редакционный характер и не влияют на общую положительную оценку работы. Заявленная автором цель достигнута, поставленные задачи решены. Заключение и выводы, сделанные в диссертации, научно обоснованы и достоверны.

Диссертационная работа Кузнецовой Ю.В. представляет собой законченную научно-квалификационную работу и удовлетворяет требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного

Постановлением Правительства РФ от 24.09.3013 № 842 (с изменениями от 21 апреля 2016 г. № 335), а ее автор Кузнецова Юлия Викторовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Александр Иванович Булавченко

Заведующий лабораторией химии экстракционных процессов
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук

Доктор химических наук (02.00.04 – физическая химия)

Почтовый адрес: 630090 г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева, 3,
ИНХ СО РАН

Телефон: (383) 330-82-48

E-mail: bulavch@niic.nsc.ru

20 мая 2019г

А.И. Булавченко

Подпись А.И. Булавченко заверяю
и.о. Ученого секретаря ИНХ СО РАН,
к.х.н.



Е.Ю. Филатов