

ОТЗЫВ официального оппонента
на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических
наук Полякова Александра Юрьевича на тему: «Синтез и оптические
свойства нанокомпозитов золота и серебра с дисульфидами молибдена и
вольфрама с тубулярной и луковичной структурами»
по специальности 02.00.21 – «Химия твёрдого тела»

Диссертационная работа А.Ю. Полякова посвящена композитным соединениям, включающим наночастицы золота и серебра, закрепленные на поверхности частиц дисульфидов молибдена и вольфрама, имеющих морфологию нанолуковиц или нанотрубок. Ее целью является не только создание таких композитов, но и выявление их оптических и сенсорных свойств, которые можно в дальнейшем использовать в различных устройствах. Чтобы оценить актуальность данной работы следует вспомнить, что способность дисульфидов указанных металлов формировать трубчатые и сферические или полиэдрические частицы вместо привычных кристаллов пластинчатой формы, открытая в начале 90-х годов двадцатого века вслед за обнаружением фуллеренов и углеродных нанотрубок, стала настоящим прорывом в химии твердого тела и стимулировала работы, направленные на поиск применений таких сульфидных частиц. Эти применения, как и в случае дисульфидов Mo и W с “обычной”, пластинчатой морфологией частиц, можно условно разделить на “традиционные” (использование материалов в трибокомпозициях и катализаторах гидрооблагораживания нефти) и “новые”, в которых реализуются полезные свойства, обусловленные полупроводниковым (а иногда, и металлическим) характером дисульфидов VIB группы (нано- и оптоэлектроника, сенсоры). Надо отметить, что к настоящему времени для частиц с необычной морфологией в большей степени реализованы традиционные свойства, в то время как их потенциал в других областях во многом не раскрыт, а опубликованные исследования по этим вопросам весьма немногочисленны. В этой связи, диссертационное

исследование А.Ю. Полякова, которое имеет целью интегрировать нанотрубчатые и наносферические частицы сульфидов в оптоэлектронные и сенсорные устройства, основанные на плазмонном резонансе, безусловно является **актуальным**. Его **научная новизна** не вызывает сомнений, поскольку идея создания таких устройств ранее не могла быть реализована из-за отсутствия надежных и воспроизводимых методов получения соответствующих нанокомпозитов.

Литературный обзор диссертации дает ясное и четкое представление о состоянии дел в области диссертационного исследования и демонстрирует высокую научную эрудицию автора. Особенно глубоко проанализированы и обобщены результаты по синтезу замкнутых полых частиц на основе дисульфидов молибдена и вольфрама, их структурным особенностям, электронному строению и оптическим свойствам, которые закономерно сопоставляются со строением и свойствами объемных сульфидов. Весьма полно представлены в обзоре и способы поверхностной модификации наночастиц дихалькогенидов металлов. Как достижение диссертанта можно отметить то, что большая часть материалов, систематизированных в литературном обзоре, опубликована им (в соавторстве с коллегами) в обзоре, вышедшем недавно в журнале “Успехи химии” (№3, 2018г.), что делает данные сведения доступными для большого числа исследователей, интересующихся этой актуальной проблематикой.

Надо отметить, что работа имеет очевидную материаловедческую направленность. Это проявляется и в нацеленности исследования на применение материалов в реальных устройствах, и даже в самом выборе исходных объектов для создания композитов с благородными металлами. Примечательно, что здесь использованы не экзотические наноматериалы, синтезированные в микроколичествах в лабораторных условиях, а коммерчески доступные нанотрубки WS_2 , произведенные компанией NanoMaterials Ltd. по разработкам группы Р. Тенне, а также нанолуковицы MoS_2 , полученные той же группой аналогичным образом. Таким образом при

постановке исследования закладывалась воспроизводимость и масштабируемость получаемых материалов.

То, что в качестве стартовых были выбраны наноматериалы, полученные по схожей реакционной схеме, а именно, сульфидированием оксидных предшественников, оказалось очень удачным в контексте данной работы, поскольку способ получения во многом определяет тип и концентрацию реакционно-способных центров (дефектов) в слоях сульфидов, которые, как оказалось, играют решающую роль в осаждении наночастиц благородных металлов на их поверхности. Описание процесса получения нанотрубок и нанолуковиц в литобзоре дает возможность понять причины появления дефектов в их слоях. Действительно, поскольку фронт гетерофазной реакции сульфидирования оксидов движется от поверхности к центру частиц, а для протекания реакции к этому фронту должны поступать газы-реагенты и отводиться побочные продукты, то внешние слои нанотрубок или луковиц не могут формироваться бездефектными; в противном случае, реакция бы останавливалась после превращения поверхностных слоев.

Химическая часть работы, посвященная созданию композитных соединений с наночастицами золота и серебра, выполнена на высоком экспериментальном уровне и показывает внимательное отношение диссертанта к деталям химического эксперимента. Сначала автор проводит сравнение нескольких вариантов формирования частиц золота на сульфидной поверхности из HAuCl_4 с использованием в качестве восстановителя цитрата натрия или производного пиперазинсульфоновой кислоты, меняя порядок добавления реагентов и температурные условия. Тщательный анализ с использованием методов оценки размеров частиц золота и мест их локализации показал, что эффективного закрепления частиц металла на поверхности нанотрубок WS_2 не происходит, они группируются у концов нанотрубок и преимущественно агломерируют друг с другом, а не связываются с сульфидной поверхностью. Причину появления небольшого

количества наночастиц, закрепившихся на боковой поверхности трубок в присутствие восстановителя, можно было бы считать реализацией механизма их связывания с этой поверхностью по принципу Пирсона, который обсуждался в ряде работ как движущая сила закрепления частиц золота или платины на сульфидной поверхности. Однако, внимательное сопоставление всех экспериментальных фактов и литературных данных позволило диссертанту предположить, что в его экспериментах доминирует другой механизм формирования частиц золота, для которого внешний восстановитель не нужен, поскольку в этой роли может выступать сам дисульфид переходного металла, количественно восстанавливая тетрахлоранионы золота. Этот механизм реакции был в диссертации, во-первых, надежно подтвержден и, во-вторых, подробнейшим образом изучен с применением разнообразных химических и физико-химических методов. В результате были идентифицированы продукты окисления данных сульфидных материалов – вольфрамат- (молибдат-) и сульфат-анионы, сведен материальный и электронный баланс окислительно-восстановительного процесса и, благодаря этому, сформулирована описывающая его суммарная химическая реакция. Кроме того, проведенные исследования позволили надежно показать, что формирование частиц золота происходит на дефектах слоев дисульфидов W(Mo).

Надо отметить, что обнаруженная высокая реакционная способность нанотрубок и нанолуковиц может показаться неожиданной только если исходить из представления, что их слои упакованы как в массивных частицах, и они полностью состоят из стабильных полиморфов WS_2 и MoS_2 (2H, 3R). Однако напряжения, обусловленные “сворачиванием” слоев и их дефектность сильно отличают данные материалы от массивных дисульфидов металлов. Кроме того, изучая исходные материалы и продукты реакции методом РФЭС, диссертант получил данные, которые указывают на присутствие в поверхностных слоях использованных частиц и иного полиморфа, 1T, который, как известно, является намного более лабильным.

Кроме того, известно, что он обладает металлической проводимостью и поэтому его присутствие может благоприятствовать переносу электронов между центрами окисления и восстановления в процессе осаждения частиц золота.

Как показано в диссертации, количество активных дефектов может увеличиваться в процессе нанесения золота в кислой среде, особенно в условиях нагрева, который может приводить даже к частичной эксфолиации монослоев нанотрубок при увеличении времени термовоздействия. Автору пришлось учитывать эти свойства изучаемых систем при поиске способа регулирования размеров и плотности расположения частиц золота на поверхности использованных наноматериалов, что было достигнуто варьированием концентрации анионов AuCl_4^- в растворе.

В случае же нанесения серебра на сульфидные субстраты в работе был опробован и другой подход к регулированию размеров частиц металла, основанный на комплексообразовании ионов серебра с аммиаком, что замедляло процесс восстановления ионов серебра из-за сдвига потенциала восстановления комплексного катиона к меньшим значениям и тем самым ограничивало неконтролируемый рост частиц металла.

Хотелось бы отметить важный и интересный результат, иллюстрирующий возможности направленного влияния на строение кристаллов методами нанохимии, который был получен в диссертации при исследовании кристаллического строения осажденных частиц серебра. Было обнаружено, что часть этих частиц имеет структуру не типичного кубического политипа, а гексагонального, более характерного для наноразмерного состояния серебра. Соображение о том, что этот политип образуется в данных условиях из-за близости периодичности его решетки к периодичности атомов в слоях серы дисульфидов Mo и W, представляется вполне логичным и убедительным.

Появление еще одного раздела в диссертации, посвященного приготовлению пленок на основе полученных наноматериалов,

свидетельствует о том, что автор понимает, что тенденции современного дизайна оптоэлектронных и сенсорных устройств в значительной степени связаны с использованием материалов в форме пленок. Автором показано, что пленки могут быть получены сравнительно простым способом в мягких условиях, на границе раздела водной и органической жидкостей.

Важную часть результатов рецензируемой работы составляет изучение оптических свойств исходных тубулярных и сферических сульфидных наночастиц и полученных на их основе композитов с благородными металлами. Следует отметить, что до работ диссертанта ясности в трактовке оптических свойств даже немодифицированных объектов этого типа в литературе не было. Отчасти это связано с тем, что на положение экситонных пиков в таких частицах могут влиять конкурирующие эффекты: квантово-размерные ограничения и внутренние напряжения. Опереться на теоретические расчеты в трактовке экспериментальных данных тоже было трудно, поскольку расчеты обычно проводили для одностенных объектов. Кроме того, в ранних работах не был корректно учтен вклад рассеяния. Наконец, опубликованные экспериментальные работы в основном посвящены материалам на основе MoS_2 , а для аналогов на основе WS_2 сведения крайне скудны. Учитывая эти обстоятельства, исследования, выполненные диссертантом по этому направлению, заслуживают самой высокой оценки. Применяв целый ряд современных методов, ему удалось установить неизвестные ранее особенности проявления оптических свойств изучаемыми нанообъектами. Так, оптическая микрофотография в режиме тёмного поля дала возможность продемонстрировать сильное рассеяние на HT-WS_2 . Измерения с использованием интегрирующей сферы позволили впервые корректно разделить вклады поглощения и рассеяния в спектры экстинкции этих нанотрубок и рассчитать по спектральным данным их энергетические характеристики, в частности, наименьшие энергии прямого и непрямого переходов. Измерения угловых зависимостей интенсивности рассеяния лазерного излучения нанотрубками WS_2 выявило существенные

различия в рассеянии под разными углами, что впервые дало аргументы для предположения о рассеянии по механизму Ми в данных объектах. Исследование спектров экстинкции композитных структур с участием наночастиц золота различного размера выявило вклад поверхностного плазмонного резонанса в их экстинкцию. Наконец, фемтосекундные нестационарные спектры поглощения продемонстрировали возможность переноса носителей заряда через интерфейс между полупроводниковыми дисульфидными нанотрубками или луковицами и закрепленными на них частицами золота.

В последней части рецензируемой работы описано создание сенсорного устройства на основе разработанных композитов и их пленок. Анализ сенсорного отклика на присутствие газообразного NO_2 в модифицированных и немодифицированных сульфидных материалах в комбинации с оптическими данными подтвердил правильность основной идеи работы о том, что нанесенные частицы золота могут играть в этих материалах роль антенн при фотовозбуждении благодаря эффекту поверхностного плазмонного резонанса. Кроме того, полученные в этой части данные важны для практического использования этих и подобных материалов в сенсорах.

Учитывая всю совокупность результатов, полученных в диссертации А.Ю. Полякова, можно утверждать, что она делает дальнейший шаг в развитии важного современного научного направления в химии твердого тела – создании нанокомпозитных материалов на основе наноразмерных дисульфидов молибдена и вольфрама, - и, безусловно, представляет, как фундаментальный, так и практический интерес. **Достоверность и значимость полученных результатов** не вызывает сомнений, а **научные положения и выводы**, сделанные в диссертации, представляются вполне обоснованными.

К работе А.Ю. Полякова нет серьезных замечаний. Допущенные в ней упущения единичны. К таковым можно отнести то, что при обсуждении нанесения золота и серебра на сульфидные материалы не упоминается

возможное влияние фотовозбуждения на этот процесс, что можно было бы выявить, например, проведя отдельные эксперименты как на свету, так и в темноте. Еще одно небольшое замечание касается отсутствия объяснения того, почему, согласно табл. 4.3 (с.97), золото фиксируется в небольшом количестве в реакционном растворе даже в том случае, когда золотосодержащий реагент (HAuCl_4) не загружался в реакцию. Наконец, утверждение на с.108, о том, что в случае золота фазы, отличные от кубической, не реализуются, утратило актуальность, поскольку в последние годы гексагональная фаза золота была обнаружена в его наноленточных структурах (*Nature Communications*, **6**, 7684 (2015)). В этой связи, конечно было бы интересно провести для полученных нанокомпозитов с золотом структурный анализ интерфейсного слоя тем же методом, который был использован для композитов с серебром.

Прочие небольшие замечания, которые можно сделать к диссертации, относятся к редким погрешностям в оформлении и опечаткам. Так, на с.22 и еще несколько раз в тексте употребляется термин “сульфирование” для обозначения реакции превращения неорганического оксида в сульфид. Более правильным представляется в этом случае использование термина “сульфидирование”, поскольку “сульфированием” обычно называют введение сульфогруппы в органические соединения. Англоязычный эквивалент “сульфидирования” и употребляется в обсуждаемых литературных источниках (ссылки 43, 45) – sulfidization. К опечаткам, очевидно, можно отнести выражение “диффузно-контролируемую трансформацию” (с.22) и “диффузно-контролируемое восстановление” (с.24) вместо “диффузионно-контролируемых” и “родства к электрону” вместо “сродства к электрону” (с.61).

Указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту

специальности 02.00.21 – «Химия твёрдого тела» (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Поляков Александр Юрьевич безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «Химия твёрдого тела».

Официальный оппонент

Кандидат химических наук,

Старший научный сотрудник Лаборатории рентгеноструктурных исследований ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук»

Голубь Александр Семёнович



30.05.2018

Контактные данные:

тел.: 7(499)1359376, e-mail: golub@ineos.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

Адрес места работы:

119991, ГСП-1, г. Москва, ул.Вавилова, д. 28,
ИНЭОС РАН, Лаборатория рентгеноструктурных исследований
Тел.: 7(499)1356166; e-mail: larina@ineos.ac.ru

Подпись сотрудника ИНЭОС РАН А.С. Голубя удостоверяю:

Начальник отдела кадров ИНЭОС РАН



И.С. Овченкова

Дата 30.05.18