

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени

кандидата химических наук Полякова Александра Юрьевича

на тему: «Синтез и оптические свойства нанокompозитов золота и серебра с дисульфидами молибдена и вольфрама с тубулярной и луковичной структурами»

по специальности 02.00.21 – «Химия твёрдого тела»

Диссертационная работа Полякова А.Ю. посвящена разработке новых методов модификации поверхности тубулярных и луковичных наноструктур дисульфидов молибдена и вольфрама наночастицами золота и серебра, обладающими эффектом поверхностного плазмонного резонанса, поиску взаимосвязей между морфологией и оптоэлектронными свойствами получаемых нанокompозитных материалов. Интерес к дисульфидам молибдена и вольфрама значительно вырос в последние два десятилетия в связи с наличием у них слоистой структуры и возможностью получения на их основе как стабильных графеноподобных квазидвумерных монослоёв, так и замкнутых структур – нанотрубок и луковичных наночастиц, являющихся аналогами многостенных углеродных нанотрубок и нанолуковиц, соответственно. Стоит также отметить, что к настоящему времени данные дисульфидные наноматериалы воспроизводимо синтезируются в полупромышленном масштабе. Нанокompозиты на основе углеродных материалов широко исследуются и применяются в катализе, устройствах генерации и хранения энергии, сенсорах и биосенсорах, биоматериалах и т.д. Аналогичные нанокompозиты на основе дисульфидных нанотрубок и луковичных наноструктур остаются малоизученными, что, во многом, связано с повышенной сложностью модификации их поверхности, а именно отсутствием возможности создания универсальных якорных групп, которыми являются карбоксильные группы, контролируемо генерируемые на

поверхности углеродных наноматериалов. В то же время, нанокомпозиты на основе нанотрубок и луковичных наноструктур могут обладать дополнительными преимуществами, связанными как с тубулярной/луковичной морфологией наночастиц, так и с химическими и физическими (например, каталитическими, полупроводниковыми) свойствами MoS_2 и WS_2 . Нанокомпозиты дисульфидных наноструктур с наночастицами благородных металлов с эффектом поверхностного плазмонного резонанса, выбранные в качестве объектов исследования в диссертационной работе Полякова А.Ю. практически не были изучены до выхода его первых публикаций. Такие нанокомпозиты имеют широкие перспективы применения в оптоэлектронных устройствах, в частности в оптических и электронных сенсорах.

С учётом всего выше указанного тему диссертации, представленную к защите Поляковым А.Ю., следует признать **актуальной**.

Диссертационная работа Полякова А.Ю. изложена на 158 страницах и состоит из введения, основной части (три раздела – обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов), заключения, списка цитируемой литературы (284 наименования) и одного приложения (10 страниц). Диссертация включает 13 таблиц и 79 рисунков.

Во *введении* кратко сформулирована актуальность темы, цели и основные задачи диссертационной работы, приведена информация об апробации работы и личном вкладе автора.

В *обзоре литературы* тщательно, динамично и интересно изложены литературные данные о синтезе, структуре и свойствах нанотрубок и луковичных наноструктур на основе дисульфидов молибдена и вольфрама, проведён ряд сравнений с объёмными кристаллами данных материалов, так и с дисульфидными монослоевыми дисперсиями. Особое внимание уделено методам модификации поверхности тубулярных и луковичных наночастиц MoS_2 и WS_2 . На основании тщательного анализа и обобщения литературных данных сформулированы основные физико-химические принципы,

позволяющие прививать к поверхности дисульфидных наноструктур молекулы, макромолекулы, наночастицы и нанослои. Также проведена систематизация описанных к настоящему времени применений нанокompозитов на основе нанотрубок и луковичных наноструктур. Эта часть диссертации представляет собой прекрасно подготовленный по содержанию и форме изложения анализ имеющейся литературы по дисульфидам молибдена и вольфрама, который может быть рекомендован к публикации в качестве отдельной монографии или обзорной статьи.

В *экспериментальной части* приведены методики синтеза нанокompозитов золота и серебра с нанотрубками и луковичными наноструктурами MoS_2 и WS_2 , использованные в настоящей диссертационной работе. Также описаны многочисленные инструментальные методы исследования полученных наноматериалов/нанокompозитов, в случае использования оригинальных установок приведены их подробные описания и схемы.

В *обсуждении результатов* автор подробно описывает экспериментальные результаты по модификации поверхности нанотрубок WS_2 и луковичных наноструктур MoS_2 наночастицами золота и серебра (с акцентом на химические аспекты протекающих процессов), созданию тонких плёнок на основе дисульфидных наноструктур полученных нанокompозитов, комплексному анализу оптических и оптоэлектронных свойств данных наноматериалов.

В *заключении* сформулированы ключевые выводы по проделанной работе. Они основаны на тщательных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющих в литературе.

Основные итоги диссертационной работы сводятся к следующему: автором разработаны новые методы получения нанокompозитов золота и серебра с тубулярными и луковичными наноструктурами дисульфидов молибдена и вольфрама, позволяющие контролировать морфологию наночастиц благородных металлов, входящих в состав данных

наноккомпозитов, а также их количественное соотношение с соответствующим сульфидом. Данные методы основаны на окислительно-восстановительном взаимодействии водорастворимых металл-содержащих прекурсоров (HAuCl_4 , AgNO_3 , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$) непосредственно с дисульфидами молибдена и вольфрама;

химические аспекты данного окислительно-восстановительного взаимодействия изучены комплексом методов физико-химического анализа веществ и материалов. Показано, что восстановление ионов Au(III) и Ag(I) до металлического золота и серебра происходит за счёт сопутствующего окисления MoS_2/WS_2 до молибдатов/вольфрамов и растворимых сульфатов, а также переноса электронов в дисульфидных слоях к местам протекания гетерогенной реакции осаждения благородных металлов. Установлена важная роль дефектов дисульфидной поверхности (в первую очередь, «ступеней») и их активации за счёт нагревания до температуры около 100°C в осаждении металлических наночастиц на нанотрубках WS_2 и луковичных наноструктурах MoS_2 ;

показан и количественно охарактеризован большой вклад рассеяния Ми в спектры экстинкции нанотрубок WS_2 , приводивший к разногласиям в интерпретации данных спектров в более ранних литературных источниках;

описаны особенности вклада поверхностного плазмонного резонанса наночастиц золота и серебра в оптические спектры разработанных наноккомпозитов. Установлено, что интерфейс золото/дисульфид, способствует переносу носителей заряда между металлическими и полупроводниковыми «блоками» наноккомпозитов;

впервые экспериментально продемонстрирована значимая чувствительность электрического сопротивления нанотрубок WS_2 и их композитов с наночастицами золота к концентрации газообразного диоксида азота в окружающей атмосфере при комнатной температуре и нетермическом возбуждении — периодической засветке зелёным светодиодом, что было объяснено с применением модели физической сорбции молекул газа с

переносом заряда. Наночастицы золота, осаждённые на поверхности нанотрубок играют роль фотоантенн, приводя к повышению фотоотклика и чувствительности нанокомпозита при концентрациях NO_2 250 ppb – 2 ppm по сравнению с немодифицированными нанотрубками.

В целом, **обоснованность, достоверность и научная новизна** сформулированных в диссертации научных положений, выносимых на защиту, и выводов не вызывают у оппонента сомнений и существенных замечаний. Выводы по настоящей диссертации основаны на тщательных экспериментальных данных, обобщениях собственного материала и данных, имеющихся в литературе. Автореферат диссертации и опубликованные Поляковым А.Ю. статьи и тезисы докладов на международных и Всероссийских конференциях отражают основное содержание работы. Материалы диссертации отражены в 4 статьях в отечественных и зарубежных рецензируемых изданиях, индексируемых базами данных Web of Science и/или Scopus и 13 иных публикациях.

С практической точки зрения, полученные результаты могут быть значимы для создания нанокомпозитов на основе дисульфидных наночастиц различной морфологии и наночастиц золота и серебра для применений в микроэлектронике и сенсорах, что подтверждается работами, цитирующими статьи Полякова А.Ю. Предложенный химический принцип осаждения благородных металлов на дисульфидные наноструктуры без использования дополнительных восстановителей может быть распространён на синтез аналогичных нанокомпозитов с платиной, палладием и другими металлами. Методы нанесения тонких плёнок, результаты оптических измерений и полученные количественные данные о резистивном отклике дисульфидных нанотрубок и их нанокомпозитов по отношению к газообразному NO_2 открывают перспективы использования данных материалов в сенсорах, элементах оптических схем и других инновационных устройствах.

По диссертации имеется ряд вопросов и замечаний.

1. В работе для получения наночастиц золота и серебра используются прекурсоры различной кислотности, при этом практически не обсуждается влияние pH среды на активацию поверхности частиц сульфидов вольфрама и молибдена, а также на окислительно-восстановительные процессы, протекающие в ходе синтеза.

2. В работе отсутствуют данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для продуктов реакции сульфидов молибдена и вольфрама с аммиачным комплексом серебра. Вместе с тем, было бы интересно сравнить, как влияет природа окислителя на характер превращений на поверхности частиц соответствующих сульфидов.

3. В работе экспериментально обнаружено наличие гексагональной фазы химически осажденного серебра, наблюдается ли аналогичное явление для золотых наночастиц?

4. В работе описывается удаление гидратированных оксидных соединений W(VI) путём промывания нанокомпозита деионизованной водой. Однако вольфрамовая кислота имеет низкую растворимость. Нет ли здесь противоречия?

5. Сенсорный сигнал нанокомпозитов достаточно низок. Насколько сравнимы эти величины с аналогами при фотооблучении без термического возбуждения?

6. В диссертации упоминается возможность гидролиза комплексного аниона AuCl_4^- до аниона $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$ при pH 5 (в случае низкой концентрации HAuCl_4). Есть ли существенные отличия в реакционной способности данных анионов?

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют высокого 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 заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.21 – «Химия твёрдого тела».

Официальный оппонент:

доктор химических наук,
заведующий лабораторией пероксидных
соединений и материалов на их основе,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук

ПРИХОДЧЕНКО Пётр Валерьевич

07.06.2018

Контактные данные:

тел.: +7(495)9554850, e-mail: prikhman@gmail.com

Специальность, по которой официальным оппонентом
защищена диссертация:

02.00.01 – Неорганическая химия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинский проспект. д. 31,
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук,
лаборатория пероксидных соединений и материалов на их основе
Тел.: +7(495)9520787, email: info@igic.ras.ru

