

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ  
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. В.И. ВЕРНАДСКОГО РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
(ГЕОХИ РАН)

Российская Федерация, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, дом 19  
Для телеграмм: Москва, В-334, ГЕОХИ РАН. Телефон: (499) 137 14 84.  
Телефакс: (495) 938 20 54. Эл.поста: geokhi.ras@relcom.ru

Исх. № 13110-  
" " 20 г.

“УТВЕРЖДАЮ”

Заместитель директора Института  
геохимии и аналитической химии  
им. В.И. Вернадского Российской  
академии наук (ГЕОХИ РАН)  
проф., д.х.н. Колотов В.П.



“ 20 апреля 2015 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Цзан Сяовэя «Разработка методов получения наночастиц оксида цинка различных размеров и форм для эпоксидных композиционных материалов», представляемую на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.16.08 - Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология)

Создание новых материалов является одним из основных направлений развития науки и технологии. В настоящее время особенно большое внимание обращается на изучение микро и нанообъектов. Оксиды металлов наиболее часто привлекают внимание исследователей. Среди них оксид цинка ( $ZnO$ ) представляет большой интерес для применения во многих областях науки, техники и медицины в качестве функционального материала. Поэтому актуальным и перспективным является

получение нано- и микрочастиц оксида цинка заданных размеров и формы (стержни, полые стержни, цветки) с помощью модифицированного метода осаждения из раствора, в том числе для повышения физико-механических характеристик эпоксидных композиционных материалов. Таким образом, тема работы, предложенная руководителем работы, и направление, выбранное соискателем, является **актуальным и практически важным**.

Диссертационная работа Цзан Сяовэя, изложенная на 154 страницах печатного текста, состоит из введения, литературного обзора, методической и экспериментальной части, выводов и списка литературы. Диссертация содержит 5 таблиц и 63 рисунка.

**Во введении** сформулированы актуальность темы работы, научная новизна и практическая ценность, указаны цель и задачи исследования.

**В первой главе**, представляющей собой литературный обзор, рассмотрены основные способы получения высокодисперсных нано- и микрочастиц оксида цинка в форме сфер, стержней, цветков различными химическими жидкофазными методами. Проанализированы сведения о влиянии различных условий получения частиц оксида цинка на размер, распределение, форму и фазовый состав. Первая глава заканчивается обоснованием выбора объектов исследования и постановкой цели и задач исследований.

**В второй главе** приведено описание методов и методик, использованных для получения частиц оксида цинка заданных размеров и формы, и исследования частиц и образцов композиционных материалов с введенными нано- и микрочастицами.

**В третьей главе**, представляющей собой экспериментальную часть, приведены результаты исследований:

1) Получены наночастицы оксида цинка сферической формы размером  $20\pm5$  нм при узком распределении по размерам. Наночастицы сферической формы были использованы для получения образцов эпоксидных композиционных материалов и образцов композитов на основе сополимера акриловой смолы.

2) Получены нано- и микрочастицы оксида цинка в форме стержней методом осаждения (прекурсор -  $Zn(NO_3)_2$ , осадитель – гексаметилентетрамин  $C_6H_{12}N_4$  (ГМТА)) при варьировании таких параметров, как температура, концентрация и молярное соотношение реагентов, продолжительность синтеза и тип прекурсора.

3) Представлена методика получения нано- и микрочастиц оксида цинка в форме цветков (прекурсор -  $ZnSO_4$ , осадитель –  $NaOH$ ). Для получения цветков необходимо образование в растворе большого числа зародышей. Поэтому автор проводил свои исследования в щелочной среде при избыточных по сравнению со стехиометрией концентрациях осадителя ( $pH$  12-13), при этом избыточная концентрация осадителя определяла форму образующихся частиц.

4) Было определено влияние добавок нано- и микрочастиц оксида цинка различной формы на свойства эпоксиуретанового компаунда. Для этого были получены образцы композитов состава ЭТАЛ-148ТГ-2-1 с добавлением частиц оксида цинка в виде стержней и цветков и определены механические характеристики отверждённых компаундов. Незначительное добавление частиц оксида цинка различной формы повысило физико-механические характеристики эпоксиуретанового компаунда.

5) Было определено влияние добавок нано- и микрочастиц оксида цинка различной формы на предел прочности на отрыв (адгезию) композитов на основе сополимера акриловой смолы к алюминиевому сплаву АМг6. Введение частиц оксида цинка различной формы в количестве 0,2 масс. % в сополимер акриловой смолы повысило адгезию композита к алюминиевому сплаву АМг6 до 37,5%.

Диссертация завершается выводами и списком используемой литературы. В выводах сформулированы основные результаты, полученные в ходе выполнения данной диссертационной работы. Список литературы включает 292 литературные ссылки.

В работе получены новые интересные результаты, которые заключаются в следующем:

- Установлены параметры синтеза частиц оксида цинка в форме стержней и цветков методом осаждения (прекурсор  $ZnSO_4$ , осадитель  $NaOH$ ). Выявлено влияние порядка смешения компонентов на форму получаемых частиц  $ZnO$ .

- Показано, что при добавлении раствора прекурсора в раствор осадителя при избыточной по сравнению со стехиометрией реакции концентрации осадителя  $NaOH$  в диапазоне 0,01 - 0,45 М образуются частицы оксида цинка в форме цветков, в диапазоне избыточных концентраций 0,45 - 0,85 М - частицы в форме стержней, а при избыточной концентрации более 0,85 М - частицы не образуются. При добавлении раствора осадителя  $NaOH$  в раствор прекурсора  $ZnSO_4$  образуются частицы стержнеобразной формы.

- Установлены основные параметры синтеза полых стержней оксида цинка методом осаждения (прекурсор -  $Zn(NO_3)_2$ , осадитель – гексаметилентетрамин  $C_6H_{12}N_4$  (ГМТА)) в одну стадию без последующего травления. Показано, что полые стержни оксида цинка образуются в интервале температур 75-85 °C, при продолжительности синтеза 3 часа, концентрации прекурсора 0,01 М, мольном соотношении прекурсора к осадителю 1:1.

- Показано, что частицы оксида цинка в форме стержней более эффективно, чем частицы в форме цветков повышают механические характеристики эпоксидных композиционных материалов (прочность на разрыв и деформацию при разрушении).

Таким образом, научная новизна выполненной диссертационной работы не вызывает сомнения.

Как отмечалось ранее, практическая значимость работы состоит из следующих положений:

- Установленные параметры синтеза нано- и микрочастиц оксида цинка дают возможность получать частицы оксида цинка заданной формы и размера.

- Нано- и микрочастицы оксида цинка в форме стержней могут быть применены в эпоксидных полимерных композициях для повышения их механических характеристик.

- Показано, что образцы полимерных композиций на основе акриловой смолы с использованием нано- и микрочастиц оксида цинка в форме цветков

обладают повышенными адгезионными характеристиками по отношению к алюминиевому сплаву АМг6.

- Полученные результаты могут быть использованы для получения полимерных композиционных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Таким образом, практическая значимость настоящего исследования четко показана в диссертационной работе.

Достоверность и обоснованность полученных результатов в диссертации Цзан Сяовэя подтверждаются использованием современных физико-химических методов исследования: электронная микроскопия (сканирующая и просвечивающая), рентгеновская дифрактометрия, измерение показателя активности ионов водорода ( $pH$ ) и др.

Следует отметить высокое качество литературного обзора и подробное рассмотрение работ китайских авторов.

### **Замечания по работе**

В качестве вопросов и замечаний можно отметить следующее:

1. Основное замечание по работе заключается в том, что нет ответа, почему у цинка такое разнообразие форм частиц?
2. Почему для получения нано- и микрочастиц оксида цинка в форме стержней был выбран интервал температур 55-95 °C? Были ли проведены эксперименты при температуре ниже 55 °C?
3. Каким образом вводили нано- и микрочастицы оксида цинка в матрицу полимера?
4. В тексте диссертации имеются ошибки и опечатки: например, на стр. 21 нет второй круглой скобки; на стр. 46 имеется словосочетание «никаких нанокристаллов получено не было»; на стр. 49 после слова «однако» стоит лишняя запятая и др.

Отмеченные выше замечания не влияют на общее положительное мнение от диссертационной работы. В целом можно заключить, что диссертация Цзан Сяовэя «Разработка методов получения наночастиц оксида цинка различных размеров и

форм для эпоксидных композиционных материалов» представляет собой законченную научно-квалификационную работу, выполненную на высоком научном уровне, с применением современных методик исследования.

По теме диссертации опубликовано 7 работ, 2 из них - в ведущих рецензируемых научных изданиях, рекомендуемых ВАК Министерства образования и науки РФ и 5 работ - в материалах международных и всероссийских конференций.

Автореферат и публикации в полной мере отражают результаты выполненных автором исследований и соответствуют содержанию диссертационной работы.

Отзыв на диссертацию Цзана Сяовэя «Разработка методов получения наночастиц оксида цинка различных размеров и форм для эпоксидных композиционных материалов» и автореферат заслушан, обсужден и одобрен на заседании семинара лабораторий концентрирования и сорбционных методов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

Протокол № 3 от « 7 » апреля 2015 года.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положением диссертация соответствует пункту 1 паспорта специальности, по которой работа представлена к защите - 05.16.08 - Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология), а именно: экспериментальные исследования процессов получения и технологии наноматериалов; формированиеnanoструктур на подложках; синтез порошков наноразмерных простых и сложных оксидов, солей и других соединений, индивидуальных металлов и сплавов, в том числе редких и платиновых металлов.

На основании изложенного, ведущая организация считает, что диссертация Цзана Сяовэя на тему «Разработка методов получения наночастиц оксида цинка различных размеров и форм для эпоксидных композиционных материалов» является законченной научно-квалификационной работой, которая соответствует требованиям 9-14, установленным «Положением о порядке присуждения ученых

степеней (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842), а ее автор, Цзан Сяовэй, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.16.08 - Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология).

Заведующий лабораторией ГЕОХИ

им. В.И.Вернадского,

член-корреспондент РАН,

д.х.н., профессор

Спиваков Б. Я.

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва В-334, ул. Косыгина.19. ГЕОХИ РАН

Телефон: 7(499) 137-14-84

Факс: 7(495) 938-20-54. <http://www.geokhi.ru>

Электронная почта: geokhi.ras@relcom.ru

