

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

Спицына Бориса Владимировича

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

### Актуальность работы

Функциональные материалы на основе оксида цинка привлекают внимание исследователей в связи с широкими перспективами применения в различных областях науки и техники, в том числе в таких устройствах, как пьезоэлектрические датчики давления, деформации и колебаний, полупроводниковые газовые сенсоры. Материалы на основе оксида цинка могут быть использованы в качестве катализаторов, для повышения эффективности солнечных батарей и др. Учитывая тот факт, что наиболее полное раскрытие потенциала использования оксида цинка возможно лишь при контроле нано- и микроструктуры данного материала, важной задачей становится разработка эффективных и экономически целесообразных методов получения наноструктурированного оксида цинка с заданными свойствами.

К настоящему времени описано большое число способов получения микро- и наночастиц оксида цинка. Особое место занимают методы получения частиц оксида цинка в жидких, преимущественно водных средах. Такие методы предоставляют возможность эффективного контроля размера и морфологии получаемых частиц, и кроме того, довольно просты в аппаратном оформлении, экономичны и экологически безопасны (при использовании воды в качестве реакционной среды). Расширение областей применения функциональных материалов на основе оксида цинка требует



дальнейшего развития простых и экономичных методов получения наночастиц оксида цинка с желаемой морфологией и размерами частиц.

Актуальность использования микро- и наночастиц оксида цинка в составе эпоксидных композиционных материалов обусловлена широким применением композиционных материалов на основе эпоксидных смол в различных областях науки и техники и необходимостью совершенствования их эксплуатационных характеристик.

Научная новизна полученных результатов в диссертационной работе Цзан Сяовэя может быть сформулирована в виде следующих основных положений:

- 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 - 0,45M образуются частицы оксида цинка в форме цветков, в диапазоне избыточных концентраций 0,45 - 0,85M - частицы в форме стержней, а при избыточной концентрации более 0,85M - 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-гексаметиленetetрамин  $C_6H_{12}N_4$  (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 0,01M, 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).

Практическая значимость настоящего исследования заключается в следующем:

- 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 АМгб.

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

Диссертационная работа Цзан Сяовэя состоит из введения, 3 глав, выводов и списка литературы, включающего 292 литературные ссылки. Работа изложена на 154 страницах печатного текста, содержит 5 таблиц и 63 рисунка.

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы ее цель и задачи, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе приводится литературный обзор, в котором рассмотрены основные способы получения высокодисперсных нано-и микрочастиц оксида цинка в форме сфер, стержней, цветков различными химическими жидкофазными методами: осаждения, гидротермальным (сольвотермальным) и микроэмульсионным. Особое внимание уделено технологическим параметрам (температуре, значению рН, условиям



проведения процесса и т.д.). Обсуждены преимущества и недостатки каждого из методов получения нано- и микрочастиц оксида цинка. Обосновываются достоинства модифицированного метода осаждения из раствора по сравнению с другими для получения нано- и микрочастиц оксида цинка заданных размеров и формы. Первая глава заканчивается обоснованием выбора объектов исследования и задач исследования.

Во второй главе «Методическая часть» приводится описание реактивов для синтеза нано- и микрочастиц оксида цинка. Описаны методики синтеза частиц оксида цинка заданных размеров и формы (сферы, стержни, полые стержни, цветки), а также приведены методы исследования полученных частиц и образцов композиционных материалов с введенными нано-и микрочастицами и используемые для этих целей приборы.

Третья глава «Результаты и обсуждения» состоит из пяти больших разделов, в которых представлена основная часть работы. Данная глава посвящена получению нано-и микрочастиц оксида цинка заданных размеров и формы (сферы, стержни, полые стержни, цветки) с помощью модифицированного метода осаждения из раствора.

Первый раздел посвящен разработке метода получения наночастиц оксида цинка сферической формы. Для использования в качестве объектов сравнения были синтезированы по известным методикам образцы наночастиц ZnO сферической формы. Метод осаждения проводили в водной среде при использовании раствора  $Zn(NO_3)_2$  в качестве прекурсора и раствора  $Na_2CO_3$  в качестве осадителя. Результаты РФА показали, что образцы без обжига являлись однофазными частицами  $Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$ . После прокаливании при температуре  $300^\circ C$  в течение 2 ч фазовый состав частиц менялся, и образовывались частицы ZnO. Наночастицы имели средний размер  $20 \pm 5$  нм при узком распределении по размерам. Полученные наночастицы по форме, размеру и морфологии соответствуют литературным данным. Наночастицы сферической формы были использованы для получения образцов



наполненных эпоксидных композиционных материалов и образцов композитов на основе сополимера акриловой смолы.

Во втором разделе обсуждается получение нано-и микрочастиц 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.

В третьем разделе представлена методика получения частиц оксида цинка в форме цветков. Для получения нано- и микрочастиц  $ZnO$  в форме цветков были использованы  $ZnSO_4$  в качестве прекурсора и  $NaOH$  в качестве осадителя. 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 (рН 12-13), при этом избыточная концентрация осадителя определяла форму образующихся частиц.

В четвертом разделе «Получение и испытание образцов эпоксидных композиционных материалов, содержащих частицы оксида цинка различной формы» было определено влияние добавок нано-и микрочастиц  $ZnO$  различной формы на свойства эпоксиуретанового компаунда. Для этого были получены образцы композитов состава ЭТАЛ-148ТГ-2-1 с добавлением частиц  $ZnO$  в виде стержней и цветков и определены механические характеристики отверждённых компаундов.

Было показано, что введение частиц  $ZnO$  в форме стержней (0,5 масс. %) в эпоксиуретановый компаунд ЭТАЛ-148ТГ-2-1 повышает прочность на разрыв полученного композита на 18% и деформацию при разрушении на 74%. Введение структур  $ZnO$  в форме цветков в количестве 0,5 масс. % в композит повышает прочность на разрыв на 14,8% и деформацию при разрушении на 12,5%, а введение частиц  $ZnO$  в форме цветков в количестве 2 масс. % повышает прочность на разрыв и деформацию при разрушении на



29,4% и 28,6% соответственно, не изменяя технологические режимы переработки композиции.

В пятом разделе «Исследование адгезии образцов композитов на основе сополимера акриловой смолы, содержащих частицы оксида цинка различной формы к алюминиевому сплаву» было определено влияние добавок нано- и микрочастиц ZnO различной формы на предел прочности на отрыв (адгезию) композитов на основе сополимера акриловой смолы (АС) к алюминиевому сплаву АМгб. Введение наночастиц ZnO сферической формы (0,2 масс. %) в сополимер АС повышает адгезию композита к алюминиевому сплаву АМгб на 9,6%. Введение частиц ZnO в форме стержней (0,2 масс. %) повышает адгезию на 25,5%, а введение частиц ZnO в форме цветков (0,2 масс. %) повышает адгезию на 37,5%.

Завершается диссертация выводами и списком литературы. Сформулированные выводы из диссертационной работы включают 5 пунктов и достаточно полно отражают её главные результаты.

В качестве вопросов и замечаний необходимо отметить следующее:

*1. Как анионы солей прекурсоров влияют на морфологию получаемых частиц различной формы?*

*2. В диссертации не совсем четко объяснено, какую роль играет гексаметилентетрамин (ГМТА, в отличие от других осадителей (например, КОН или NaOH) и почему он был выбран для синтеза полых стержней оксида цинка.*

*3. Каков механизм влияния добавляемых наночастиц оксида цинка на механические свойства полученных композитов.*

*4. В тексте диссертации не указано, в каких областях, кроме композитов на основе эпоксидных смол и сополимеров акриловой смолы могут быть использованы полученные диссертантом несферические частицы оксида цинка.*

Отмеченные замечания, не влияют на общее положительное мнение



рецензента о главных результатах объёмного, целенаправленного и результативного исследования Цзан Сяовэя, выполненного на высоком научном уровне.

Диссертация оформлена в соответствии с действующими правилами ВАК. Компьютерная печать четкая, текст хорошо выверен. Иллюстрации хорошего качества. Ссылки на оригинальные исследования приведены в соответствии с текстом и по существу. Автореферат диссертации и публикации по её теме достаточно полно отражают существо выполненной работы. Основные результаты диссертации отражены в 7 научных работах, из них 2 публикации в изданиях, рекомендуемых ВАК Министерства образования и науки РФ и 5 - в материалах международных и всероссийских конференций.

Автореферат диссертации полностью отражает ее основное содержание, научную новизну, практическую значимость, выводы и другие ключевые моменты.

Тематика диссертации, формулировки ее цели и задач, научной новизны соответствуют пункту 1 паспорта специальности, по которой работа представлена к защите - 05.16.08 - Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология), а именно: 1) Экспериментальные исследования процессов получения и технологии наноматериалов, формирования наноструктур на подложках, синтеза порошков наноразмерных простых и сложных оксидов, солей и других соединений, индивидуальных металлов и сплавов, в том числе редких и платиновых металлов.

Считаю, что диссертационная работа Цзан Сяовэя «Разработка методов получения наночастиц оксида цинка различных размеров и форм для эпоксидных композиционных материалов», соответствует требованиям 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842), а ее автор – Цзан Сяовэй вполне заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.16.08 - Нанотехнологии и



наноматериалы(химия и химическая технология).

Гл. научн. сотр., доктор химических наук,  
Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН  
23 апреля 2015 г.

Спицын Б. В.

Подпись руки Б.В.Спицына удостоверяю:

Учёный секретарь ИФХЭ РАН  
кандидат химических наук



И.Г.Варшавская

Контактные данные оппонента

Адрес организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение  
науки Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

<http://www.phyche.ac.ru/>

Тел.: +7(495) 955-44-75,

e-mail: spitsyn@phyche.ac.ru