

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

**Цзан Сяовэй**

**Разработка методов получения наночастиц  
оксида цинка различных размеров и форм для  
эпоксидных композиционных материалов**

05.16.08 - Нанотехнологии и наноматериалы  
(химия и химическая технология)

Диссертация на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
Член-корр. РАН, д.х.н., проф.  
Юртов Е.В.

**Москва 2014 год**

## ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	5
Введение.....	6
1. Литературный обзор.....	10
1.1. Основные физико-химические свойства оксида цинка.....	10
1.2. Кристаллическая структура вюрцитобразного оксида цинка.....	11
1.3. Наноструктуры на основе оксида цинка.....	12
1.4. Методы получения наночастиц оксида цинка сферической формы.....	14
1.5. Методы получения наночастиц оксида цинка стержнеобразной формы <sup>1</sup> .....	20
1.5.1. Метод осаждения.....	20
1.5.2. Гидротермальный (сольтермальный) метод.....	30
1.5.3. Микроэмульсионный метод.....	35
1.6. Методы получения наноструктур оксида цинка цветочноподобной формы.....	38
1.6.1. Метод осаждения.....	38
1.6.2. Метод осаждения с использованием подложки.....	48
1.7. Наночастицы оксида цинка в полимере.....	51
1.7.1. Введение наночастиц оксида цинка в матрицу полимера.....	51
1.7.2. Свойство и применение полимерных композитов с наночастицами оксида цинка.....	52
1.8. Обоснование выбора объектов исследования.....	55
2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	57
2.1. Реактивы и материалы.....	57
2.2. Методика экспериментов.....	61

2.2.1. Методика получения наночастиц оксида цинка сферической формы методом осаждения.....	61
2.2.2. Методика получения наночастиц оксида цинка в спиртовых растворах.....	61
2.2.3. Методика получения наностержней оксида цинка методом осаждения.....	62
2.2.4. Методика получения наноструктур оксида цинка в форме цветков методом осаждения.....	63
2.3. Методы исследования свойств наночастиц оксида цинка.....	64
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ.....	68
3.1. Получение наночастиц оксида цинка сферической формы.....	68
3.1.1. Исследование влияния концентрации и температуры на размер и структуру наночастиц оксида цинка сферической формы.....	68
3.1.2. Получение наночастиц оксида цинка в спиртовых растворах.....	70
3.2. Получение нано- и микрочастиц оксида цинка стержнеобразной формы <sup>2</sup> .....	72
3.2.1. Исследование влияния температуры синтеза на размер и структуру стержней оксида цинка.....	72
3.2.2. Исследование влияния концентрации исходных реагентов на размер и структуру стержней оксида цинка.....	81
3.2.3. Исследование влияния продолжительности синтеза на размер и структуру стержней оксида цинка.....	83
3.2.4. Исследование влияния изменений соотношения исходных веществ на размер и структуру стержней оксида цинка.....	87
3.2.5. Исследование влияния типа прекурсора на размер и структуру частиц оксида цинка стержнеобразной формы.....	91
3.3. Получение частиц оксида цинка в форме цветков.....	95
3.3.1. Исследование влияния концентрации осадителя NaOH на форму и размер частиц оксида цинка.....	95

3.3.2. Исследование влияния температуры синтеза на образование частиц оксида цинка в форме цветков.....	103
3.3.3. Исследование влияния типа прекурсора на образование частиц оксида цинка в форме цветков.....	108
3.3.4. Исследование влияния порядка смешения компонентов на получение частиц оксида цинка различной формы.....	112
3.4. Испытания образцов эпоксидных композиционных материалов, содержащих частицы оксида цинка различной формы.....	115
3.4.1. Испытания образцов композитов, содержащих наностержни оксида цинка.....	115
3.4.2. Испытания образцов композитов, содержащих частицы оксида цинка в форме цветков.....	117
3.5. Исследование адгезии образцов композитов на основе сополимера акриловой смолы, содержащих частицы оксида цинка различной формы к алюминиевому сплаву.....	119
Выводы.....	121
Список литературы.....	123
Благодарность.....	154

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

НЧ - наночастицы

НС - наностержни

НТ - нанотрубки

НП - нанопорошок

ПЭГ - полиэтиленгликоль

ПВП - поливинилпирролидон

ГМТА - гексаметилентетрамин (уротропин)

В/ЭГ - вода/этиленгликоль

ЦТАБ - цетилтриметиламмоний бромид

ЭБК - этилбензойная кислота

ДБСК - додецилбензолсульфоновая кислота

БСН - бензолсульфонат натрия (SDBS)

ДСН - додецилсульфат натрия (SDS)

ТЭА - триэтаноламин

УФ - ультрафиолетовая (область спектра)

ПАВ - поверхностно-активное вещество

ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия

СЭМ - сканирующая электронная микроскопия

РФА - рентгенофазовый анализ

ДЭ - дифракция электронов

АС - акриловая смола

АМг6 - алюминий-магний-6 (алюминиевый сплав)

$\sigma$  - прочность, МПа

$\varepsilon$  - деформация, %

E - модуль упругости, МПа

d - диаметр, нм

L - длина, мкм

## **Введение**

### **Актуальность работы**

Оксид цинка (ZnO) представляет большой интерес для применения во многих областях науки, техники и медицины в качестве функционального материала. Нано- и микрочастицы ZnO используются в пьезоэлектрических устройствах, дисплеях, солнечных батареях, газовых сенсорах, катализаторах и др. Учитывая перспективность применения нано- и микрочастиц оксида цинка значительный интерес представляет разработка простых и эффективных методов их получения для создания материалов с заданными свойствами.

На сегодняшний день существует большое количество методов получения нано- и микрочастиц оксида цинка, которые разделяют на твердофазные, газофазные и жидкофазные. Преимущества жидкофазных методов по сравнению с другими заключаются в относительной простоте их технической реализации, экологичности, экономичности, а также относительной простоте контролирования размера и морфологии получаемых продуктов в зависимости от типа и концентрации реагентов и условий процесса<sup>1</sup>.

В последнее время внимание исследователей привлекают нанокompозиты на основе наночастиц оксида цинка (ZnO), которые обладают полезными оптическими, механическими, полупроводниковыми, ферроэлектрическими, пьезоэлектрическими или пироэлектрическими свойствами.

Композиционные полимерные материалы на основе эпоксидных смол, благодаря своим широким возможностям, находят применение в различных областях производства, науки и технологии.

---

1. Цзан С., Авдеева А.В., Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Получение наностержней оксида цинка химическими жидкофазными методами // Химическая технология. 2014. Т.15. вып.12. Стр. 715-722.

**Целью работы** являлось получение нано- и микрочастиц оксида цинка заданных размеров и формы (стержни, полые стержни, цветки) с помощью модифицированного метода осаждения из раствора.

Поставленная цель определила необходимость решения следующих задач:

- синтез нано- и микрочастиц ZnO в форме стержней методом осаждения, установление влияния основных параметров синтеза (температуры, продолжительности синтеза, природы и концентрации исходных реагентов) на размер и форму образующихся частиц;

- синтез нано- и микрочастиц ZnO в форме цветков методом осаждения, установление основных закономерностей формирования частиц ZnO, а также влияния параметров синтеза (температуры, природы и концентрации исходных реагентов) на размер и форму частиц ZnO;

- получение образцов композиционных материалов на основе эпоксидной смолы, содержащей нано- и микрочастицы оксида цинка в форме стержней и цветков и исследование их механических характеристик, а именно прочности на разрыв и деформации при разрушении.

### **Научная новизна работы**

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 0,01М, 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**

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.

### **Личный вклад автора**

На всех этапах работы автор принимал непосредственное участие в разработке и планировании исследования, выполнении экспериментов, анализе и интерпретации результатов и формулировании выводов.

Подготовка материалов для публикации проводилась совместно с научным руководителем.

### **Апробация работы**

Основные результаты работы были доложены на VII и VIII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «UCChT-МКХТ» (Москва 2013, 2014); IV Всероссийской конференции по химической технологии (Москва, 2012); Научной сессии НИЯУ МИФИ-2014 (Москва, 2014); VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых учёных по химии (Спб., 2014).

### **Публикации**

Основные материалы диссертации опубликованы в 7 работах, в том числе 2 работы представлены в научных журналах из перечня ВАК.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа изложена на 154 страницах, включая 5 таблиц и 63 рисунка. Библиография насчитывает 292 наименования. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, методической и экспериментальной части, выводов, списка используемой литературы.

## 1. Литературный обзор

### 1.1. Основные физико-химические свойства оксида цинка

В природе существует три разновидности кристаллов оксида цинка: гексагональный вюрцит, кубическая модификация (со структурой типа NaCl) и кубический сфалерит (цинковая обманка) [1 - 4] (рис.1). Форма сфалерита может быть устойчивой при выращивании оксида цинка на подложках с кубической решёткой. Кубическая модификация стабильна только при относительно высоких давлениях [1 - 5], среди них в работах [2, 5] был подробно исследован фазовый переход между гексагональным вюрцитом и структурой типа NaCl при определенных условиях (давлении и температуре). Наиболее часто встречаемая форма - вюрцит [1, 3, 4].

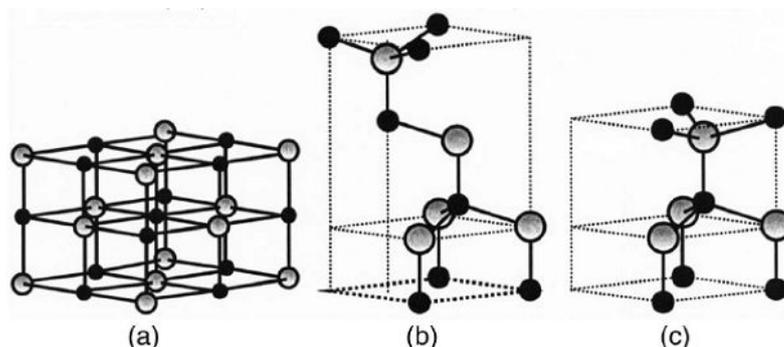


Рис.1 Кристаллическая структура ZnO: (а) кубический тип NaCl, (б) кубический сфалерит, (в) гексагональный тип вюрцита

○ - атомы цинка, ● - атомы кислорода [3]

Известно, что вюрцитобразный оксид цинка является уникальным полупроводниковым материалом с шириной запрещенной зоны 3,37эВ и значительной энергией связи экситонов (60 мэВ), по сравнению с тепловой энергией электронов при комнатной температуре (26 мэВ) [1, 3, 4, 6 - 8]. Энергия связи экситонов (60 мэВ) способствует достижению эффективной

лазерной генерации при комнатной температуре. Именно поэтому оксид цинка может быть эффективен в качестве лазерных и светоизлучающих диодов. Благодаря ширине запрещенной зоны 3,37эВ, ZnO можно использовать для регистрации ультрафиолетового излучения (320 - 400 нм). Помимо этого, вюрцитобразный оксид цинка находит применение в области фотокатализа [9 - 11], биомедицинских наук [12 - 15], в изготовлении сенсорных устройств [16, 17], в качестве добавки к резине [18, 19], также является катализатором в производстве метанола [20, 21] и т.д.

## **1.2. Кристаллическая структура вюрцитобразного оксида цинка**

В работах [1, 3, 22, 23] уже была подробно описана кристаллическая структура вюрцитобразного оксида цинка, которая представляет собой последовательно чередующиеся плоскости, состоящие из тетракоординированных ионов  $O^{2-}$  и  $Zn^{2+}$ , поочередно складывающихся вдоль оси С. Стоит отметить, что оксид цинка имеет полярные поверхности  $\pm [0001]$  [1, 3, 23 - 26]. При определенных условиях быстрый анизотропный рост вдоль направления  $[0001]$  вюрцитобразной структуры ведет к формированию наностержней (НС) или нанопроволоки ZnO [8, 26, 30 - 32]. Вдобавок к этому, относительные скорости роста вдоль основных кристаллических граней ( $[0001]$ ,  $[10\bar{1}1]$ ,  $[10\bar{1}0]$ ) определяют конечную форму НС ZnO и соотношение их сторон [33, 34] (рис.2). Таким образом, кристаллы оксида цинка различных форм и размеров могут быть получены путем установления скорости роста этих кристаллических граней, на которые оказывают влияние условия синтеза.

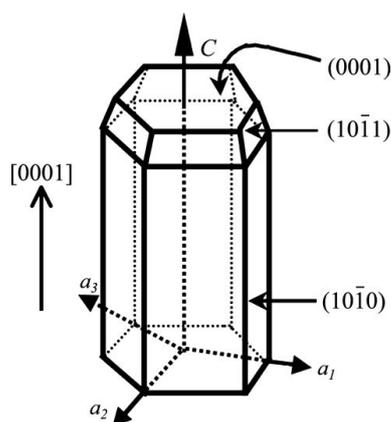


Рис.2 Схематическое изображение направлений роста ZnO со структурой гексагонального вюрцита [27 - 29]

### 1.3. Наноструктуры на основе оксида цинка

В целом, наноструктуры оксида цинка классифицируют по размерности структурных элементов на нульмерные (0D), одномерные (1D), двумерные (2D) и трехмерные (3D) [3]. Наноструктуры ZnO имеют богатую разновидность форм, например: квантовые точки [1, 3], проволоки [35 - 37], стержня [38], трубки [39 - 41], сферы [42, 43], ленты [44], дискообразные наноструктуры [45, 46], иглы [47] и цветков [48, 49].

Было показано, что трехмерные структуры оксида цинка представляют собой полые микросферы (рис. 3) [50 - 56] и цветочноподобные формы ZnO [12, 57 - 59]. Интересно отметить, что цветочноподобные формы ZnO состоят из массивов наностержней [60, 61] и нанолистов [62]. 3D наноцветки ZnO позволяют использовать в качестве газовых датчиков [17, 59, 63, 64], которые при комнатной температуре обладают высокой чувствительностью [51], поскольку обладают высокой удельной поверхностью. Кроме этого, наноцветки ZnO были применены в медицине в качестве тканевого инженерного материала [15, 65].

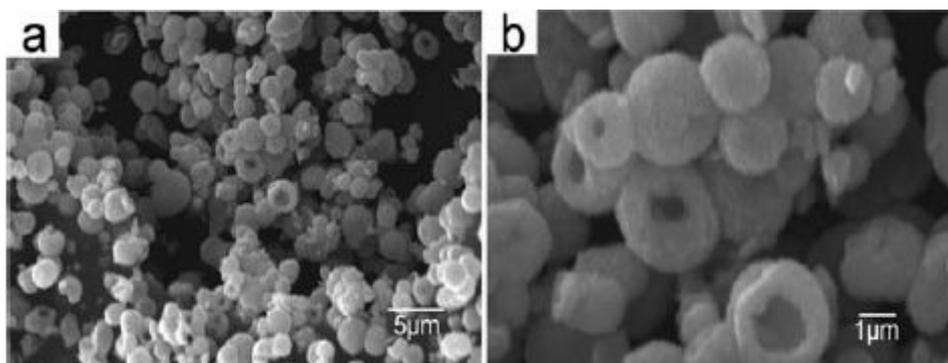


Рис.3 СЭМ-изображения полых микросфер ZnO [54]

Как правило, двумерные структуры оксида цинка представляют собой наноленты и наноленты [62, 66 - 69], однако, по сравнению с 0D/1D/3D монокристаллами оксида цинка, на данный момент времени существует не так много работ о 2D наноструктурах ZnO. В работах [62, 66] было показано, что 2D монокристаллы оксида цинка могут быть использованы в качестве строительных блоков из двух или трех одномерных фотонных кристаллов.

В последнее время особое внимание уделяется одномерным наноструктурам (1D) ZnO: проволокам, стержням и трубкам. Такой интерес обуславливается их особыми физико-химическими свойствами, такими как: пьезоэлектрические, электрические, оптоэлектронные и люминесцентные свойства. В связи с этим одномерные наноструктуры ZnO имеют перспективное применение в фотонных приборах, сенсорных устройствах, ультрафиолетовых лазерах, датчиках и т.п. [70 - 76].

Также интересно отметить, что квантовые точки (0D) оксида цинка [1, 3] привлекают большой интерес, поскольку могут быть применены в области биомедицины в будущем.

В целом, существует много различных методов получения нанодисперсных оксидов металлов [77 - 79] (оксид цинка, оксид титана, оксид циркония, двуокись кремния и др.), которые разделяют на: твердофазные, газофазные и жидкофазные методы [77 - 80]. На данный момент опубликовано большое количество статей и монографий, в том числе содержащих обзоры

[81 - 106], по методам получения, свойствам и применению сферических, стержнеобразных и цветочноподобных наночастиц оксида цинка. Среди жидкофазных методов выбраны: метод осаждения, гидротермальный (сольвотермальный) и микроэмульсионный, как наиболее перспективные, с точки зрения автора, химические жидкофазные методы для технологического использования. В дальнейшем будут рассмотрены методы получения НЧ оксида цинка сферической, стержнеобразной (1D), цветочноподобной (3D) форм и квантовые точки (0D).

#### **1.4. Методы получения наночастиц оксида цинка сферической формы**

НЧ оксида цинка сферической формы, и также игольчатых кристаллов были впервые получены путем контролируемого гидролиза 0,05 М раствора  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  при  $100^\circ C$  в присутствии  $(CH_2)_6N_4$  (ГМТА) [82]. В работе [84] такие системы растворов, как нитрат цинка - ГМТА и хлорид цинка - ГМТА были изучены. Концентрацию нитрата цинка варьировали в пределах  $10^{-2} \div 10^{-1}$  М, хлорида цинка -  $10^{-2} \div 2 \cdot 10^{-2}$  М, ГМТА -  $10^{-2} \div 1$  М; изменяли также начальное значение pH от 5.5 до 2 при помощи 1М азотной кислоты и 1М соляной кислоты соответственно [84]. Было отмечено, что полученные частицы имели относительно небольшой разброс по дисперсности, форма частиц была близкой к сферической со средним размером 0,5-1 мкм [84].

Авторами статьи [83, 107 - 109] было подробно исследовано влияние условий синтеза и природы исходных солей цинка на морфологию образующегося осадка. В ходе работы из растворов  $Zn(NO_3)_2$ ,  $ZnCl_2$  и  $ZnSO_4$  в присутствии мочевины был получен основной карбонат цинка состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  [83, 107, 110]. Концентрационное соотношение компонентов и pH среды существенно влияют на степень агрегированности порошков, например, добавление в раствор  $HNO_3$  позволяет уменьшить количество

сростков в образце. Аналогичные результаты наблюдаются и при осаждении из растворов хлорида цинка [83].

Использование в качестве исходной соли сульфата цинка приводит к формированию гидрокарбоната цинка со структурой, близкой к сферической с размерами до 60 нм (рис.4). Были подобраны оптимальные параметры синтеза:  $T = 363 \text{ K}$ ,  $\tau = 4 \text{ ч}$ ,  $C(\text{ZnSO}_4) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $C(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 2 \text{ M}$ ,  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . Уменьшение температуры до  $353 \text{ K}$  приводит к формированию аморфной, «гелеобразной» морфологии частиц [83].

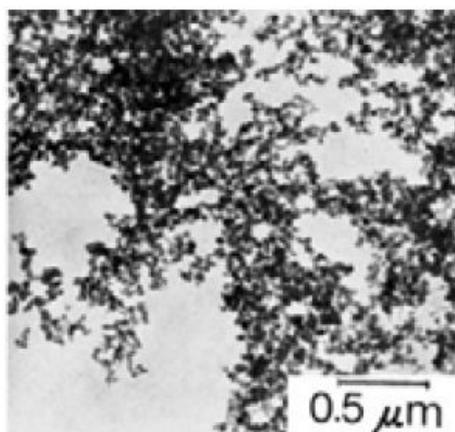


Рис.4 Микрофотографии осажденных соединений цинка при  $T=363 \text{ K}$ :  
 $C(\text{ZnSO}_4) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ,  $C(\text{CO}(\text{NH}_2)_2) = 2 \text{ M}$ ,  $C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\tau = 4 \text{ ч}$  [83]

Синтез проводили с использованием солей  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , оба реактива квалификации «хч» [111]. Водный раствор карбоната натрия медленно приливали при перемешивании в раствор нитрата цинка при молярном соотношении  $\text{Na}_2\text{CO}_3 / \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = 1:7$ . Величина pH раствора равна  $\sim 7-8$ , осаждение шло при комнатной температуре. Полученный белый осадок выделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой и сушили до установления постоянной массы. По результатам РФА полученный осадок представлял собой гидрокарбонат цинка  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ . На основании этого рациональными параметрами обжига будут являться  $T = 723 \text{ K}$  и  $\tau = 3 \text{ ч}$ . СЭМ-изображения показали, что полученные НЧ оксида цинка имеют

сферическую форму размером 40 - 60 нм [111]. К недостаткам данного метода [83, 107, 110, 112, 113] можно отнести то, что во время термической обработки основной карбонат цинка требует дополнительного оборудования и дополнительных энергетических затрат.

Интересно отметить в работе [114], что НЧ ZnO сферической формы размером около 100 нм могут быть напрямую выращены в щелочном растворе, содержащем ионы  $Zn^{2+}$ , при 70°C без ПАВ или без последующих обработок. Синтез проводили с использованием солей  $ZnSO_4$ ,  $Na_2CO_3$  и щелочи NaOH, которые имеют квалификацию «хч» [114]. Концентрации реактивов ( $ZnSO_4$ ,  $Na_2CO_3$  и NaOH) варьировали в пределах от 0,02 М до 1 М, соответственно, молярное соотношение между ними оставалось постоянным (1 : 1 : 1); изменяли также и температуру (25, 40, 55 и 70°C).  $ZnSO_4$  растворяли в дистиллированной воде (50 мл), затем к полученному раствору по каплям добавляли водный раствор карбоната натрия (50 мл) при различной температуре и постоянном перемешивании, после чего к смеси добавляли несколько миллилитров раствора NaOH. Было отмечено, что НЧ ZnO были успешно получены из раствора  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ . Увеличение температуры и концентрации NaOH приводят к формированию НЧ ZnO сферической формы, иначе, будет образовываться комплекс  $\epsilon$ - $Zn(OH)_2$  [114].

В настоящее время в ряде работ были представлены методы синтеза НЧ ZnO в спиртовых растворах (неводных системах) размерами от 2 до 8 нм [115 - 126]. Наиболее часто используемыми реагентами являются гидроксид лития и ацетат цинка [120, 125, 127, 128].

Синтез оксида цинка в спиртовых или водных растворах в присутствии ПАВ [87, 129 - 134] предоставляет возможность получения НЧ ZnO контролируемой формы и размера. В работе [87] НЧ оксида цинка сферической формы диаметром  $1500 \pm 300$  нм (рис. 5а) были получены при использовании нитрата цинка и триэтаноламина (ТЭА). Так же был получен образец

диаметром  $200 \pm 30$  нм (рис. 5б), при этом вместо воды использовали раствор додецилсульфата натрия (ДСН) в качестве ПАВ [87].

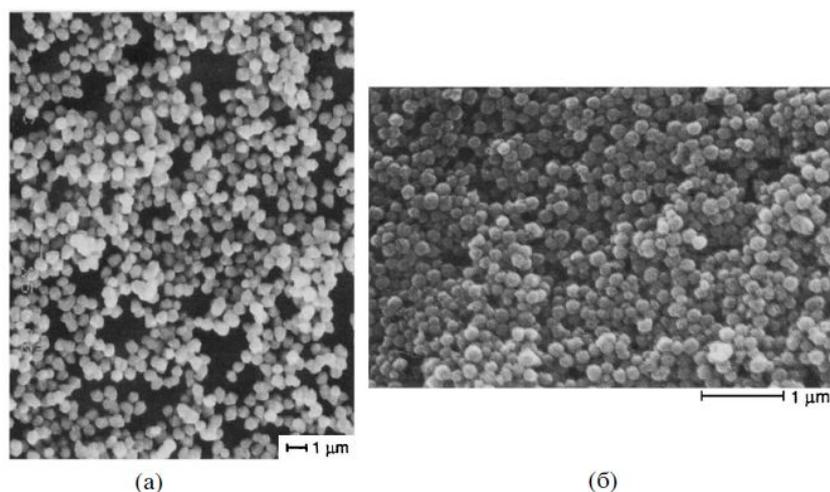
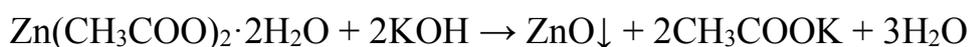


Рис.5 СЭМ-изображения НЧ ZnO, полученных в растворе:

(а) без додецилсульфата натрия; (б) с додецилсульфатом натрия [87]

В работах [130, 131] был получен анизотропный рост частиц с использованием ПВП (поливинилпирролидон) в качестве ПАВ. В работах [130, 131] было отмечено, что ПВП избирательно адсорбируется на определенных кристаллографических гранях и препятствует их росту. НС ZnO диаметром 20 - 30 нм были получены из раствора ацетата цинка в этаноле, осаждаемого NaOH в присутствии ПВП-55000. Аналогичный опыт в этиленгликоле, приводит к образованию сферических частиц размером 20 - 30 нм, а в результате осаждения в смеси этанола и этиленгликоля без ПВП образуются звездчатые структуры размером примерно 100 нм [130]. В работе [131] использование ПВП-10000 в метаноле приводит к образованию полидисперсных агрегатов, содержащих от нескольких до тысячи частиц, в то время как применение 3-аминопропил триметоксилата, тетраэтилортосиликата, меркаптосукцината, обуславливает формирование сферических наночастиц с узким распределением по размерам от 10 до 30 нм. Синтез в этаноле или этиленгликоле без ПАВ приводит к образованию кристаллов оксида цинка различной формы [131].

Для синтеза сферических НЧ ZnO смесь  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (массой 600 мг), олеиламина (20 мл), олеиновой кислоты (2 мл) и дифенилового эфира (2 мл) выдерживали при  $200^\circ C$  в течение 1 ч [135]. Было отмечено, что полученные образцы ZnO состоят из неагрегированных, хорошо отделенных друг от друга частиц размером 2-10 нм [135]. В работе [136] НЧ оксида цинка получали путем осуществления реакции между дигидратом ацетата цинка и гидроксидом калия согласно методике, также описанной в других работах [137 - 139]:



В работе [136] были выбраны метанол, этанол, изопропанол и изобутанол в качестве реакционной среды. Было показано, что форма, размер и наличие фотолюминесцентных свойств полученных НЧ оксида цинка зависят от природы реакционной среды (рис.6).

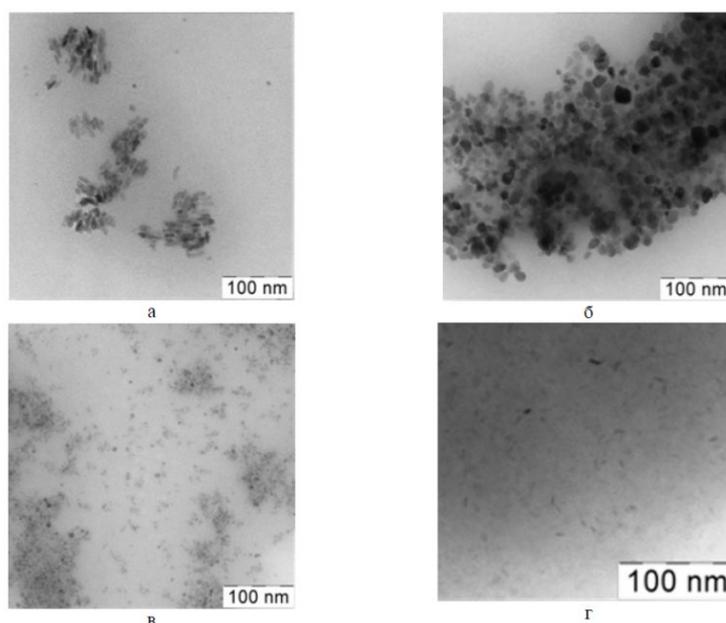


Рис.6 ПЭМ-изображения НЧ ZnO в: (а) метаноле; (б) этаноле; (в) изопропаноле; (г) изобутаноле [136]

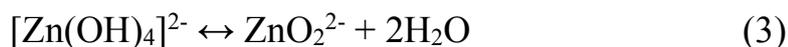
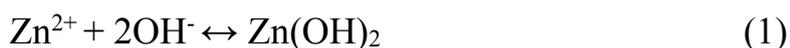
Было показано [136], что при использовании метанола в качестве реакционной среды НЧ оксида цинка имеют более однородную и вытянутую форму, по сравнению с наночастицами, полученными в других спиртах, и имеют размер длиной 20 нм и диаметром 4 нм. В то время как при использовании этанола были получены частицы с широким распределением по размерам от 5 до 35 нм, имеющие форму, близкую к сферической. В случае использования изобутанола было обнаружено наличие очень больших агрегатов и небольшой фракции частиц размером от 4 до 11 нм. Наилучший результат был получен при использовании изопропанола в качестве реакционной среды, где размер частиц ZnO изменяется от 6 до 11 нм [136]. Было также отмечено влияние спиртов на форму и морфологию наночастиц ZnO, что аналогично выводам, сделанных в статьях [140 - 142].

Таким образом, сферические частицы оксида цинка различных размеров могут быть получены методом осаждения при различных условиях проведения процесса. Использование метода осаждения в водно-спиртовых средах позволяет расширить диапазон размеров получаемых НЧ. В ряде методик для получения НЧ оксида цинка использовалась операция последующего отжига получаемого осадка. Следует отметить, с технологической точки зрения, синтез в неводных системах является более сложной и дорогой процедурой, чем метод осаждения в водных средах. Кроме того, в ряде случаев опубликованные методики получения НЧ оксида цинка требуют уточнения параметров проведения процесса для получения наночастиц оксида цинка с заданными свойствами.

## 1.5. Методы получения наночастиц оксида цинка стержнеобразной формы<sup>1</sup>

### 1.5.1. Метод осаждения

Метод заключается в осаждении наночастиц ZnO стержнеобразной формы из водных растворов солей  $Zn^{2+}$  в щелочной среде [83, 84]. Для обеспечения нужного значения pH в качестве осадителей используют NaOH, KOH, LiOH,  $NH_3 \cdot H_2O$  и соединений аминов [9, 33, 82, 143]. Основные реакции, участвующие в росте оксида цинка в щелочном растворе описываются уравнениями [31, 104]:



Для уравнения (2), продуктом реакции также может быть  $Zn(OH)_2$  или  $Zn(OH)_3^-$  (ряд промежуточных продуктов) в зависимости от изменения параметров, таких как концентрация  $Zn^{2+}$  и pH, как следует из рис. 7 [105, 106].

---

1. Цзан С., Авдеева А.В., Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Получение наностержней оксида цинка химическими жидкофазными методами // Химическая технология. 2014. Т.15. вып.12. С. 715-722.

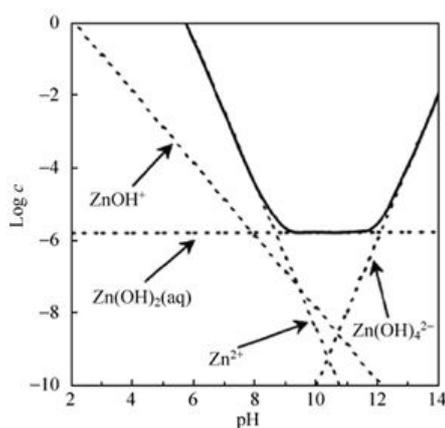


Рис.7 Диаграмма фазы стабильности для системы ZnO (τ) - H<sub>2</sub>O при 25°C в зависимости от концентрации и pH (пунктирными линиями обозначено термодинамическое равновесие между растворимыми соединениями и соответствующими им твердым фазам [105])

Посредством контроля величины pH могут быть получены различные формы оксида цинка [12, 57, 144] (рис. 8).

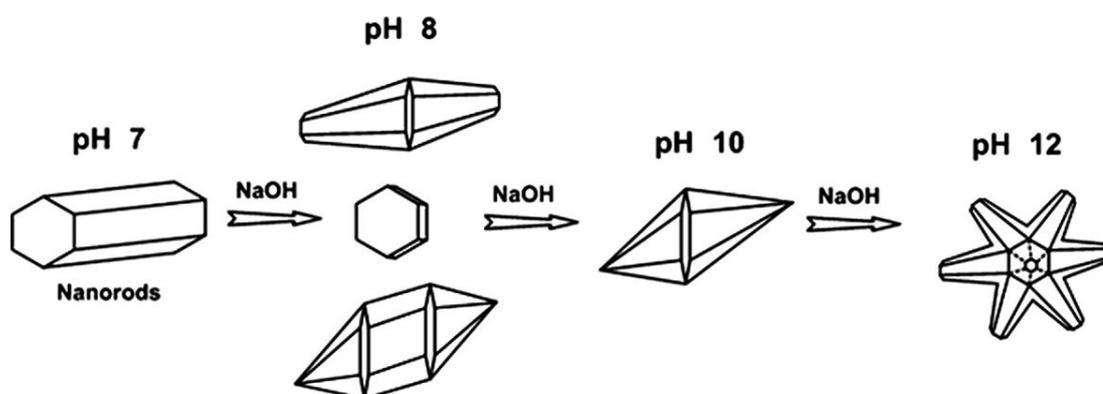


Рис.8 Схематическое изображение морфологий ZnO, полученных при различных величинах pH [57]

Для получения НС оксида цинка могут использоваться щелочные растворы таких слабых оснований, как NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>. НС ZnO были получены методом осаждения раствора нитрата цинка аммиаком (кинетика роста НС ZnO изучена в работах [33, 143]. Скорость направленного роста вдоль

определенной грани кристалла зависит от концентрации  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [33, 143] и температуры реакции [33], что приводит к формированию различных видов наноструктур: иголок, стержней, лепестков и цветков. Концентрация аммиака в водной фазе существенно влияет на строение образующихся НЧ  $\text{ZnO}$  диаметром 20-100 нм и длиной 0.5-1 мкм [143]. Одним из условий получения НС  $\text{ZnO}$  является предварительная термическая обработка (прокаливание) цинковых соединений [143]. К недостаткам данного метода можно отнести то, что в отличие от методов прямого осаждения [33, 57, 145], во время термической обработки частицы агломерируют, что приводит к более широкому распределению по размерам. Кроме того, непрямой метод приготовления НЧ требует дополнительного оборудования и дополнительных энергетических затрат.

НС  $\text{ZnO}$ , полученные по реакции взаимодействия гептагидрата сульфата цинка с гидроксидом натрия при  $55^\circ\text{C}$  в присутствии ПАВ  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$  (DBS), имели гексагональную структуру вюрцита диаметром от 30 до 50 нм и длиной до 500 нм [146]. В аналогичных исследованиях [147] приводился синтез НС из другой соли -  $\text{ZnCl}_2$ . В качестве осадителя выбрали  $\text{NaOH}$ , в качестве ПАВ - додецилсульфат натрия. Было обнаружено, что при изменении молярного отношения  $\text{Zn}^{2+}/\text{OH}^-$ , образовывались различные формы оксида цинка. Такая же ситуация наблюдалась при замене гидроксида натрия на гидроксид лития и додецилсульфата натрия на бензолсульфонат натрия в качестве ПАВ [147]. Схожее влияние на рост кристаллов оказывает и сульфонол. Отличие состоит лишь в том, что НС становятся тоньше и длиннее. Замена  $\text{NaOH}$  на  $\text{LiOH}$  ведет к формированию овальных частиц  $\text{ZnO}$  диаметром 42 нм и соотношением сторон чуть больше 1:1. Таким образом, основное влияние на направленный рост кристаллов оказывают различные виды ПАВ: додецилсульфат натрия, бензолсульфонат натрия [147] (рис. 9),  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$  [146], триоктилфосфиноксид, полиоксиэтиленовый эфир стеарилового спирта [148], полиэтиленгликоль [149] и диэтиленгликоль [150].

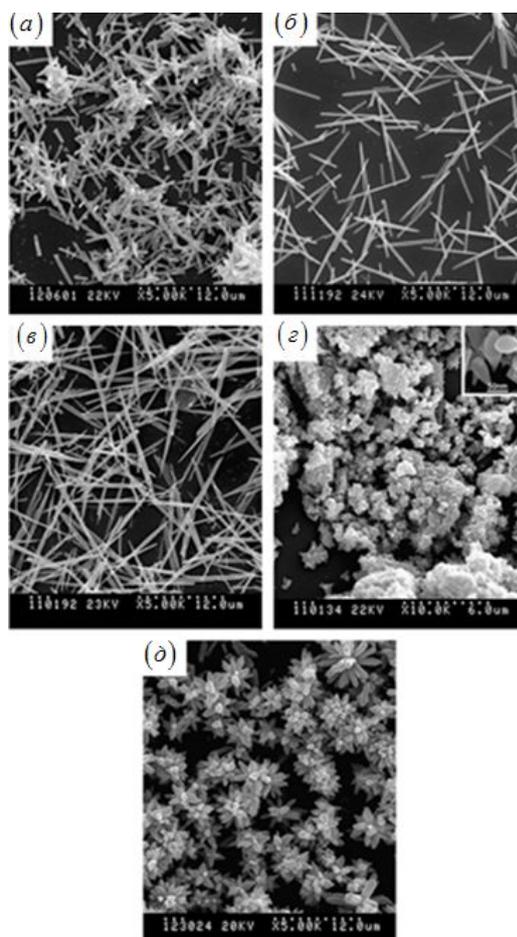


Рис.9 СЭМ-изображения НЧ ZnO, полученных при различных условиях [147]:

- (а) NaOH, (молярное соотношение  $Zn^{2+}/OH^-$ )1:6, нет
- (б) NaOH, (молярное соотношение  $Zn^{2+}/OH^-$ )1:6, SDS
- (в) NaOH, (молярное соотношение  $Zn^{2+}/OH^-$ )1:6, SDBS
- (г) LiOH, (молярное соотношение  $Zn^{2+}/OH^-$ )1:6, SDS
- (д) NaOH, (молярное соотношение  $Zn^{2+}/OH^-$ )1:3, SDS

Вюрцитообразные НС ZnO, имеющие различные соотношения сторон, могут быть напрямую выращены в щелочном растворе (pH~13), содержащем ионы  $Zn^{2+}$ , при 60°C [151, 152] без ПАВ [146 - 150] или последующих обработок [143]. Эллипсоидальные наночастицы были получены путем добавления щелочи в кислый раствор цинка, а НС были выращены путем добавления прекурсора в щелочной раствор [151, 152]. Разброс наностержней [151, 152] по размерам был велик, поскольку зарождение частиц не контролировалось в

растворах. При использовании затравки наностержни ZnO обладают идентичными размерами по сравнению с обычными методами [151, 152]. Минимальная ширина и длина стержней, полученных методом затравки, составили 49 и 205 нм, соответственно [152].

При использовании предварительно синтезированных наночастиц ZnO в качестве затравки [8, 149, 152 - 157] размер НС ZnO уменьшается.

НС ZnO, полученные в спиртовом растворе при температуре  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ , постоянном перемешивании в течение 1-12 дней, имели диаметр 10-30 нм и соотношение сторон 50-100 [158]. Размер НС ZnO становился меньше с увеличением концентрации гидроксил-ионов [158]. Чтобы определить, как анионы соли цинка влияли на формирование НС ZnO, в качестве прекурсоров в работе были использованы нитрат цинка, хлорид цинка, ацетат цинка и сульфат цинка. Подобные НС ZnO были получены из всех вышеупомянутых солей цинка - различные типы анионов лишь незначительно изменяли морфологию НС ZnO.

Монокристаллические НС ZnO, имеющие в среднем диаметр около 30-40 нм и длину 500-700 нм (соотношение сторон около 20), были получены [159] с помощью одностадийного маршрута с использованием соли цинка и мочевины в качестве реагентов, а в качестве реакционной среды - спирта и воды, без добавления каких-либо ПАВ и/или затравок. При этом в отсутствие спирта были получены НС ZnO большего размера, примерно несколько сотен нанометров [159].

Метод осаждения с использованием спиртовых растворов (этанола, метанола, 1-пропанола и бутанола) исходных веществ в работе [160] позволил получить нанокристаллы оксида цинка различной морфологии. Было установлено, что при более высокой температуре реакции ( $\geq 80^\circ\text{C}$ ) и более длительном времени ( $\geq 8\text{ч}$ ) однородные наностержни [160] диаметром 40 нм и длиной 100 нм могут быть сформированы в чистом растворе этанола.

По сравнению с небольшими НС ZnO, полученными при комнатной температуре [158], авторы [159 - 161] предполагают, что реакционная смесь может быть в состоянии кипения. Так, например, НС были получены в метаноле и этаноле при высокой концентрации (0,53М) исходного золя [161]. Образец, полученный в метаноле, имел диаметр около 10 нм и соотношение сторон от 5.5 до 7.9, а образец, синтезированный в этаноле, имел диаметр около 19 нм и соотношение сторон от 3.4 до 4.6 [161]. Следует отметить, что продолжительность синтеза составляла от 8 часов до 12 дней [158 - 161].

Кроме вышеупомянутых, следует также отметить работы, описывающие образование наностержней оксида цинка при помощи медленного гидролиза ГМТА ((CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>) и мочевины (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>). ГМТА медленно разлагается на гидроксид, аммиак и формальдегид [162, 163]. Предполагается, что он также действует как поверхностно-активное вещество, предпочтительно адсорбируется на определенных поверхностях ZnO и стимулирует анизотропный рост [154]. Наноструктуры ZnO выращивали при различных значениях pH [57, 164], используя эквимольные количества гексагидрата нитрата цинка и ГМТА в растворах. Увеличение pH раствора приводит к изменению морфологии ZnO от стержня до призмы и до цветочно-подобных структур [57]. Наностержни ZnO длиной около 5-6 мкм и диаметром 0,8-1 мкм могут быть получены при pH = 7 [57]. Сделан вывод, что для приготовления наностержней ZnO оптимальным значением pH является ~7 при использовании нитрата цинка и ГМТА в качестве реагентов [57, 164].

В работе [165] микро- и наностержни ZnO были получены из растворов с различными концентрациями Zn<sup>2+</sup>, при молярном соотношении гексагидрата нитрата цинка и ГМТА 1:1. Концентрации варьировались от 0,001М до 0,150М. Было установлено, что при увеличении концентрации диаметр увеличивался от 90 до 1500 нм. При низкой концентрации (0,001М - 0,050 М) частицы стержнеобразной формы имели диаметр от 78 до 100 нм, а при увеличении концентрации (0,05 М - 0,15 М) диаметр увеличивался от 90 нм до 1,5 мкм

(рис.10) [165]. Анизотропный рост НС ZnO происходил при низкой концентрации  $Zn^{2+}$  (0,001 М) [154], при этом процесс протекал крайне медленно.

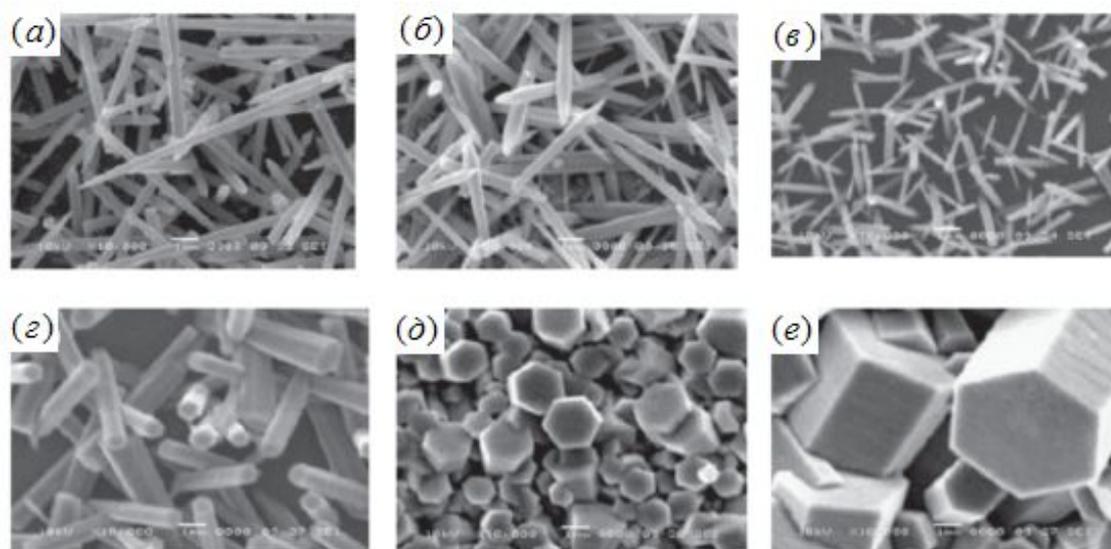


Рис.10 (а) - (е) СЭМ-изображения НС ZnO, полученных при различных концентрациях  $Zn^{2+}$ : (а) 0,001 М, (б) 0,005 М, (в) 0,010 М, (г) 0,050 М, (д) 0,100 М, (е) 0,150 М [165]

Температура также существенно влияет на размер и форму наностержней ZnO. В работе [166] отмечено, что НС ZnO были синтезированы методом осаждения при температурах от 55 до 85°C. Гексагональное сечение НС составило 200-300 нм, длина - несколько микрометров (рис.11). Установлено, что чем больше температура, тем меньше времени необходимо для достижения максимальной длины наностержней ZnO. Причина в том, что ГМТА разлагается быстрее при высоких температурах и приводит к высокому уровню пересыщения в растворе, что выгодно для зарождения. Для того, чтобы выращивать НС желаемых форм, следует контролировать степень перенасыщения на протяжении всего синтеза [166]. Было отмечено, что НС выгодно выращивать при низкой концентрации исходных реагентов, что аналогично заключению, сделанному в статьях [154, 165].

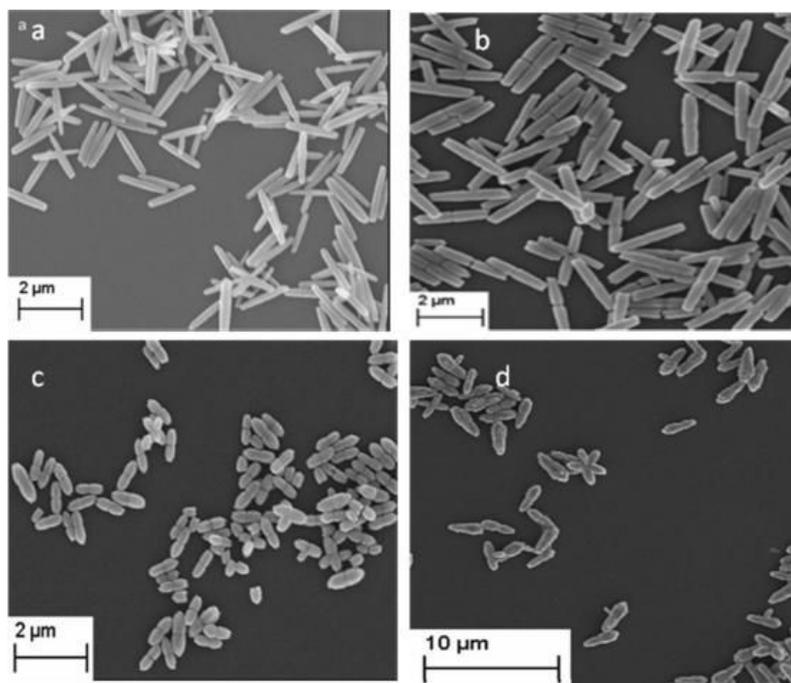


Рис.11 СЭМ-изображения НС ZnO, полученных при различных температурах:  
 (a) T=85°C, 30 мин; (b) T=75 °C, 40 мин; (c) T= 65°C, 80 мин;  
 (d) T=55 °C, 120 мин [166]

В ряде работ сначала получали карбонат цинка, а затем после обжига – НС оксида цинка. В работе [167] описаны основные стадии процесса образования стержней оксида цинка в ходе медленного гидролиза нитрата цинка в присутствии ГМТА при температурах 60-95°C. Показано, что формирование оксида цинка при гидролизе нитрата цинка в присутствии ГМТА происходит через промежуточную стадию формирования гидрокарбоната цинка с последующим образованием первичных полусферических структур, из которых впоследствии образуются НС ZnO. Синтез при 95°C в течение 30 мин приводит к образованию анизотропных частиц длиной до 2 мкм и диаметром 200 - 400 нм.

В работе [83] концентрации солей цинка варьировали в пределах  $10^{-3} \div 10^{-2}$  М, мочевины -  $10^{-1} \div 6 \cdot 10^{-3}$  М; изменяли также температуру (323 - 363К) и время (1-24 ч) синтеза. ZnO был получен обжигом основного карбоната цинка при температуре  $\sim 300^\circ\text{C}$  (рис.12).

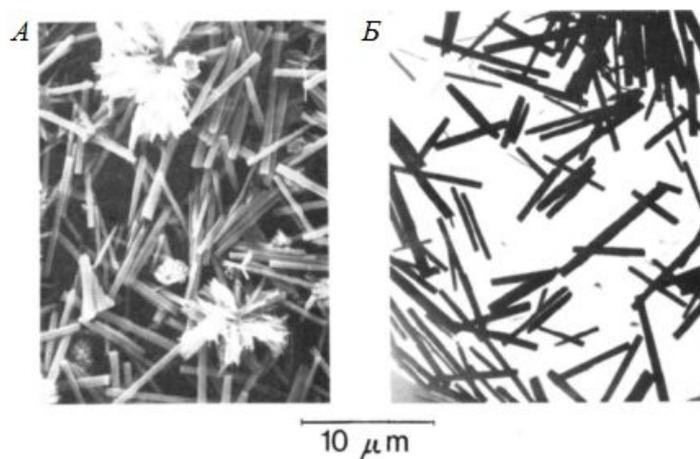


Рис.12 (А) СЭМ-изображение НЧ карбоната цинка, полученных методом старения при  $90^{\circ}\text{C}$  в течение 3 ч при  $C(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)=1.1 \times 10^{-3} \text{ дм}^{-3}$ , (Б) ПЭМ-изображение НЧ карбоната цинка, полученных методом старения при  $90^{\circ}\text{C}$  в течение 3 ч при  $C(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)=1.1 \times 10^{-3} \text{ дм}^{-3}$ ,  $C(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)=8 \times 10^{-3} \text{ дм}^{-3}$  и  $C(\text{HNO}_3)=5 \times 10^{-5} \text{ дм}^{-3}$  [83]

В работе [168] при получении наностержней оксида цинка использовали нитрат цинка и мочевины в соотношении 1:2. Синтез проводили при  $T=368\text{K}$ , в течение 4 ч в атмосфере насыщенного пара, затем полученный осадок ( $\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) обжигали при  $T=773\text{K}$  в течение 10 мин. Как правило, получение наностержней  $\text{ZnO}$  по реакции соли цинка с мочевиной состоит из двух этапов. На первом этапе, гидроксид цинка или гидроксид карбонат цинка получается при нагревании реакционного раствора, содержащего соль цинка и мочевины. На втором этапе, осадок прокаливали и получали наностержни  $\text{ZnO}$  [83, 168, 169]. Однако существует одноступенчатый синтез наностержней  $\text{ZnO}$  меньшего диаметра, полученных при кипячении раствора, содержащего  $\text{Zn}^{2+}$  и мочевины в качестве реагентов, раствор спирта и воды в качестве реакционной среды, без каких-либо поверхностно-активных веществ и/или затравок [159, 170]. При этом реакционный раствор следует держать в состоянии кипения, иначе, будет образовываться комплекс  $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$  [159].

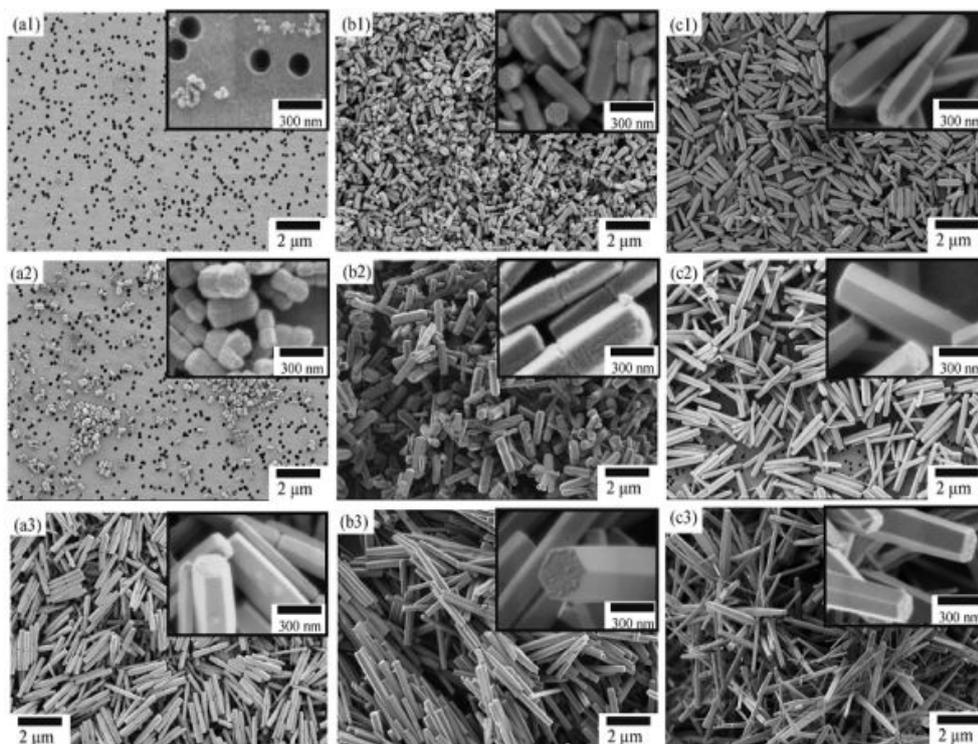


Рис.13 СЭМ-изображения НС ZnO, синтезированных с различными концентрациями В / ЭГ и разным временем: [170]

а) В / ЭГ, соотношение 1:3; (a1) 30 мин; (a2) 45 мин; (a3) 4 ч;

б) В / ЭГ, соотношение 1:1; (b1) 30 мин; (b2) 45 мин; (b3) 4 ч;

с) В / ЭГ, соотношение 3:1; (c1) 30 мин; (c2) 45 мин; (с3) 4 ч

Первые работы по применению микроволнового излучения в органическом синтезе были опубликованы в 1986 году [171]. После этого, химическое осаждение под действием микроволнового излучения использовали для синтеза наноструктур ZnO [145, 172] и металлов [173, 174]. Реагентами служили нитрат цинка и гидроксид калия [145]. Для получения НС ZnO с различным соотношением сторон количество гидроксида калия менялось в зависимости от величины рН [145]. При рН = 9 длина и диаметр полученных НС составили приблизительно 4.96 мкм и 704.8 нм, соответственно, что примерно в два раза больше, чем при рН = 13. Также установлено, что дальнейшее увеличение рН ведет к образованию еще более укороченных НС ZnO [145].

Таким образом, НС ZnO могут быть получены методом осаждения путем кристаллизации непосредственно в щелочных растворах или путем последующего обжига соответствующего соединения цинка. В любом случае необходимо выбрать оптимальные параметры реакции (значение pH, температуры, концентрации и др.). Используя различные типы ПАВ, можно осуществить контролируемый рост НС ZnO, однако влияние ПАВ на изменение диаметра или длины НС ZnO не всегда значительно. Метод осаждения с использованием спиртовых растворов исходных веществ и метод затравки позволяют получать нанокристаллы оксида цинка меньшего размера. Использование ГМТА и мочевины в качестве реагентов связано с низкой скоростью процесса, поэтому технологическое использование данных реагентов оправдано в тех случаях, когда необходимо получить НС ZnO с узким распределением частиц по размерам.

### **1.5.2. Гидротермальный (сольтотермальный) метод**

Гидротермальные процессы используются для получения кристаллических структур ZnO [30]. Таким методом удалось синтезировать однородные частицы ZnO с узким распределением по размерам [27, 175 - 177]. В работах [32, 178] сообщалось о получении НС ZnO гидротермальным методом, используя в качестве исходных веществ нитрат, ацетат и сульфат цинка [96]. Наиболее часто используемыми реагентами являются нитрат цинка и ГМТА [32, 154, 162, 163, 178]. Другая гидротермальная методика предусматривает рост НС ZnO с одновременным использованием как NaOH, так и ГМТА [179]. Лучшие результаты синтеза НС ZnO достигались при температуре реакции 120°C и продолжительности реакции 24 часа. Диаметр стержней составлял  $450 \pm 50$  нм и длина - свыше 10 мкм [179].

В ряде работ [180 - 184] для гидротермального синтеза использовали цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) как поверхностно-активное вещество

(ПАВ) и модификатор. В работе [183] сообщалось, что при гидротермальном нагреве ( $180^{\circ}\text{C}$ ) в присутствии ЦТАБ получали НС ZnO из цинкового порошка. Средний размер НС составлял около 1000 нм в длину и 70 нм в диаметре. Позже, из более простой системы  $\text{ZnAc}_2\text{-KOH-H}_2\text{O}$  при низкой температуре (присутствие ЦТАБ необязательно [185]) были также получены НС ZnO [181, 184].

В работе [181], гидротермальное нагревание при  $120^{\circ}\text{C}$  приводило к образованию массивов НС ZnO в виде цветочных структур, состоящих из конических НС ZnO (диаметр от основания до верхней части уменьшается от 400 нм до 80 нм). Средняя длина НС приблизительно равна 2-3 мкм, а соотношение сторон лежит в диапазоне от 6 до 10. Однако та же реакция при  $150\text{-}180^{\circ}\text{C}$  приводила к формированию многослойной структуры ZnO, состоящей из двумерных наноллистов. Это показывает, что температура оказывает большое влияние на морфологию микро- и наноструктур ZnO [181].

В работе [182] получали НС ZnO гидротермальным методом по реакции между  $\text{ZnCl}_2$  и раствором аммиака с добавлением ЦТАБ. Полученные НС были относительно прямыми и равномерными диаметром от 60 до 100 нм и длиной от 600 до 800 нм [182]. В гидротермальном методе анион соли цинка оказывал влияние на морфологию продукта, а количество ЦТАБ в системе почти не влияло на морфологию образцов [184].

НС ZnO диаметром  $100 \pm 10$  нм и длиной  $900 \pm 100$  нм были также синтезированы с использованием ЦТАБ и  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  [186]. Было исследовано влияние pH (pH = 7, 8 и 9) на морфологию и свойства НС ZnO. Оптимальные условия для роста НС были достигнуты при температуре  $200^{\circ}\text{C}$ , pH=7 и времени проведения реакции около 10 часов. В работе [180] гидротермальным методом при  $90^{\circ}\text{C}$  были синтезированы НС ZnO с высоким аспектным соотношением.

В работе [187] НС ZnO диаметром 50-60 нм и длиной 1 мкм получали реакцией между металлическим порошком цинка и водой с добавлением

нескольких капель этанола при температуре 80°C в течение 24 часов. При этом существует проблема полидисперсности и трудности снижения диаметра НС ниже 100 нм [188]. Используя систему  $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH})$  - этилендиамин, в работе [188] удалось получить монодисперсные НС ZnO диаметром менее 50 нм и соотношением сторон 30-40. Существует мнение, что предварительная ультразвуковая обработка исходного раствора оказывает сильное влияние на последующую гидротермальную реакцию (180°C), в результате которой образуются скопления ядер ZnO, участвующих в гидротермальном росте [8, 153, 188]. Такие ядра выступают в качестве затравки, ранее упоминавшейся в одном из методов, приведенном в первом разделе [149, 152, 154, 155, 157]. Высокое значение рН и использование в качестве среды спирта являются важными для образования  $\text{ZnO}_2^{2-}$  и контролируемого высвобождения  $\text{ZnO}_2^{2-}$  из смеси спирта и воды на растущую поверхность НС ZnO [188]. В работе [189] продемонстрировали важность присутствия спирта (метанола или этанола) в системе ацетилацетоната цинка с гидроксидом натрия при синтезе НС ZnO в автоклаве. Образующиеся в метаноле наностержни имели диаметр около 25 нм и длину около 100 нм (соотношение сторон 4:1). Средний диаметр НС ZnO, образующихся в этаноле составлял около 40 нм, но длина - около 500 нм (соотношение >10:1). В работе [160, 190] приведены схожие результаты.

НС ZnO получали путем растворения  $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в метаноле при 70°C и интенсивном перемешивании. Далее раствор KOH добавляли по каплям при той же температуре [191]. После кипячения в течение 2 часов с обратным холодильником, смесь помещали в автоклав с тефлоновым покрытием на 5 дней при 70°C. Образовывались НС ZnO со средним диаметром 20 нм и длиной 80 - 90 нм.

НС ZnO со средним диаметром и длиной около  $10 \pm 2$  и 100 нм были синтезированы с использованием затравки [8]. Сначала золь-гель методом [80] получали наночастицы диаметром около 4 нм [8]. Эти наночастицы были использованы в качестве затравочных кристаллов. Далее, в раствор,

содержащий гексагидрат нитрата цинка и ГМТА в соотношении 1:1, был добавлен золь ZnO. Данный раствор был помещен в автоклав при 90°C на 3 часа. Результаты показали, что диаметр и длина НС увеличивались с увеличением концентрации реагентов в растворе [8, 154, 178] и времени синтеза [8].

Гидротермальная реакция ацетата цинка с различными спиртами приводит к образованию частиц ZnO различной формы [192]. Диаметр и длина НС могут быть увеличены при более высокой температуре реакции или более высокой начальной концентрации ацетата цинка. Соотношение сторон НС зависит от типа спирта, используемого в качестве реакционной среды, для 1-деканола и 1-бутанола оно равно 1,7 и 5,6 соответственно.

Гидротермальный (сольвотермальный) метод позволяет получать как наностержни [178 - 180], так и нанотрубки (НТ) [28, 162, 193 - 201] оксида цинка. Наиболее часто используемыми реагентами являются нитрат цинка и ГМТА с соотношением 1:1 [28, 162, 195 - 198, 200, 202 - 205] различными методами, включая электрохимический метод [203], метод осаждения [202, 204, 205]. По сравнению с высокодисперсными нанотрубками ZnO, которые получены в работах [193, 197, 199], в большинстве случаев получали упорядоченные нанотрубки ZnO на различных подложках [28, 39, 162, 194 - 196, 198, 200, 201, 203 - 210]. Было отмечено, что нанотрубки ZnO были получены при изменении толщины слоя затравки на подложке [195], при определении оптимального состава растворителя [199], при предварительной ультразвуковой обработке реакционного раствора [194] и посредством контроля величины pH [208]. Интересно отметить, что нанотрубки ZnO с регулируемой толщиной могут быть получены путем регулирования времени электроосаждения [209].

В работах [200, 204] при проведении синтеза нанотрубок ZnO на подложках в качестве реагентов использовали  $Zn(NO_3)_2$  и ГМТА. Однако при изменении параметров синтеза, таких как температура и продолжительность синтеза, кардинально менялась структура полученных нанотрубок. Так в работе

[200] при проведении синтеза при температуре 126°C в течение 72 часов в автоклаве образовывались нанотрубки длиной 3-5 мкм и внутренним диаметром 300-350 нм со «спиралевидной» структурой, а в работе [204] при проведении синтеза при 95°C в течение 2-3 ч и при 50°C в течение 3-48 ч, образовывались НТ стержнеобразной формы диаметром 500-800 нм и толщиной стенки 50-100 нм. Нанотрубки ZnO были получены при использовании в качестве реагентов ZnCl<sub>2</sub> и NH<sub>4</sub>OH на медных подложках [201]. Как видно из рис.14 [210], преимущественно будут растворяться полярные поверхности, так как это уменьшает энергию системы в ходе последующего процесса старения, и постепенно приводит к образованию нанотрубок ZnO [198, 202].

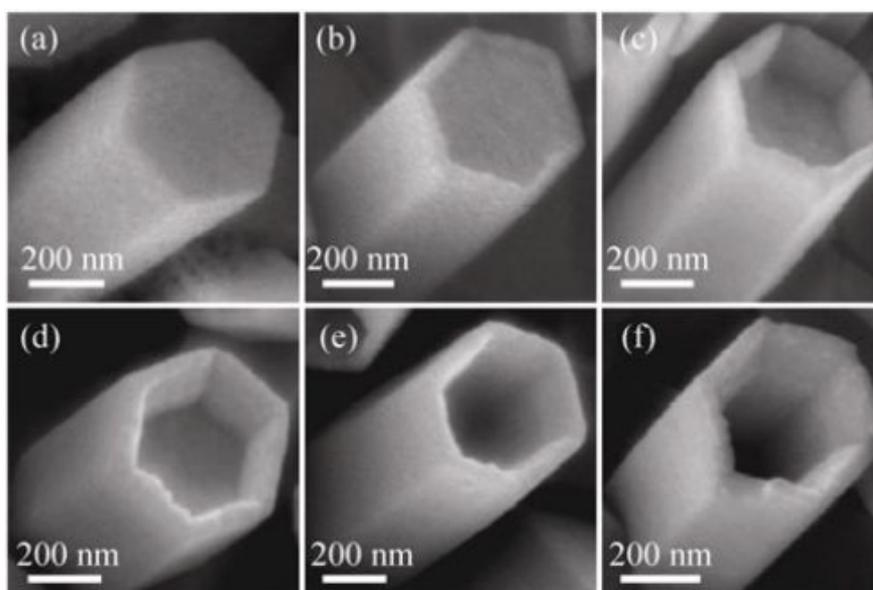


Рис.14 СЭМ-изображения, иллюстрирующие формирование нанотрубок ZnO на различных этапах травления: (а) 0 мин, (б) 5 мин, (в) 10 мин, (г) 15 мин, (д) 60 мин, и (е) 120 мин [210]

### 1.5.3. Микроэмульсионный метод

Капли микроэмульсии в микроэмульсионном методе получения наночастиц являются наноразмерными микрореакторами [211]. При этом могут получаться НС с узким распределением по размерам [212 - 214].

В работе [88] представлен микроэмульсионный метод получения НС ZnO с использованием DBS в качестве ПАВ (рис.15). Диаметр и длина наностержней ZnO составляют около  $150 \pm 10$  нм и  $2,17 \pm 0,13$  мкм, соответственно. Противоположные торцевые части наностержней различаются - с одной стороны они граненные, а с другой имеют форму полусферы. Из этого можно сделать вывод, что направление роста кристаллов идет в сторону образования полусферического окончания. Рост монокристаллов начинается с разложения аморфных палочкообразных  $Zn(OH)_2$  - прекурсоров.

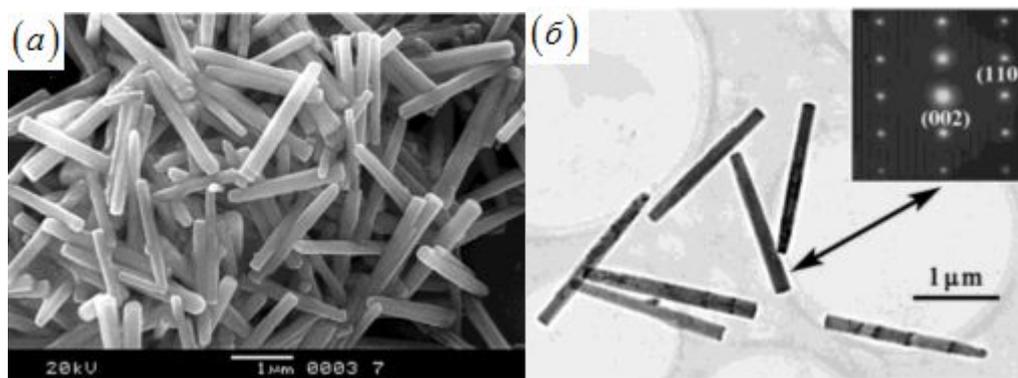


Рис.15 (а) СЭМ-изображение НС ZnO;  
(б) ПЭМ-изображение монокристаллов НС ZnO [88]

В работе [212] с использованием натриевой соли этилбензойной кислоты (ЭБК) были получены наностержни со средним диаметром 80 нм, а в случае с натриевой солью додецилбензолсульфоновой кислоты (ДБСК) - 300 нм (рис.16). В обоих вариантах длина наностержней равнялась нескольким микронам. НС ZnO, синтезированные при помощи ЭБК, т.е. ПАВ с короткой алкильной

цепочкой, обладают более высоким соотношением сторон, по сравнению с теми, которые были получены в присутствии ДБСК. Это можно объяснить тем, что длина алкильной цепочки напрямую связана с размером образующихся в системе мицелл - чем меньше длина цепи, тем меньше размер мицелл. Такие же результаты упоминаются и другими авторами [215], проводившими эксперименты с двумя различными ПАВ - бензолсульфонатом натрия (БСН) и ДБСК.

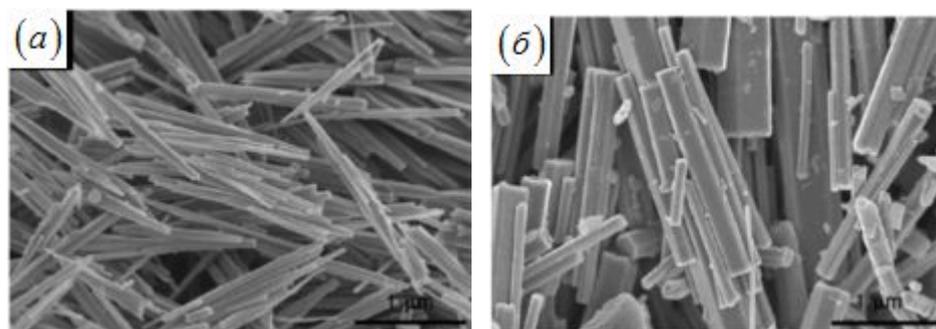


Рис.16 СЭМ-изображения НС ZnO с различными ПАВ: (а) натриевая соль ЭБК, (б) натриевая соль ДБСК [212]

В работе [216] описано приготовление НС ZnO микроэмульсионно - гидротермальным методом. Для этого использовали четырехкомпонентную микроэмульсию, состоящую из 1 г ЦТАБ, 1.2 мл  $Zn(OH)_4^{2-}$  (рН исходного раствора ацетата цинка довели до 14 с помощью NaOH), 3 мл н-гексанола и 10.2 мл н-гептана в качестве реакционной среды. После тщательного перемешивания данную смесь (25 мл) выдерживали в автоклаве при 140°C в течение 13ч [216]. Полученные НС ZnO диаметром 30-150 нм имели монокристаллическую структуру.

Образец, полученный из четырехкомпонентной микроэмульсии ( $Zn(OH)_4^{2-}$  и ЦТАБ) путем гидротермальной обработки при 180°C, также содержит НС различных размеров в зависимости от условий проведения реакции [217]. Предполагается, что на начальном этапе преобладает процесс

нуклеации, и наночастицы ZnO ограничиваются размером капель микроэмульсии, принимая сферическую форму. С увеличением времени происходит переход от сферических частиц к НС [216, 217].

Из микроэмульсионной системы, состоящей из воды,  $ZnAc_2 \cdot 2H_2O$ , DBS и смешанного растворителя, были получены НС ZnO со средним диаметром 16 нм и длиной до 200 нм [218]. Аналогичные результаты упоминаются и в работе [88]. В работе [211] объединили микроэмульсионный метод с гидротермальным, разработав способ кристаллизации в микроэмульсии с последующим ростом НС ZnO в мягких гидротермальных условиях. Ранее уже обсуждалась подобная методика [216].

При контролируемом синтезе одномерных наночастиц ZnO диаметр и длина последних напрямую зависят от цепочки вспомогательного ПАВ, а также от молярного соотношения компонентов микроэмульсии [211, 217].

НС ZnO небольших размеров (диаметр и длина около 10 и 100 нм, соответственно) успешно получали методом осаждения и гидротермальным методом. Для получения НС ZnO небольших размеров важным являлись низкая концентрация прекурсора в растворах и оптимальное значение pH. Кроме того, НС ZnO небольшого размера (диаметр и длина около 2 и 40-50 нм, соответственно [219]) получали при проведении процесса в спиртовых растворах или при помощи метода затравки.

По сравнению с другими вышеупомянутыми методами (гидротермальным и методом осаждения), главным преимуществом микроэмульсионного метода является однородность синтезируемых НС ZnO. Однако главным недостатком данного метода является использование в нем органических соединений - ПАВ, которые могут привести к загрязнению продукта и окружающей среды, а также к увеличению стоимости производства.

## 1.6. Методы получения наноструктур оксида цинка цветочноподобной формы

### 1.6.1. Метод осаждения

Данный метод заключается в осаждении оксида цинка цветочноподобной формы из водных [12, 58] / неводных [220] растворов солей  $Zn^{2+}$  в щелочной среде. Для обеспечения нужного значения pH в качестве осадителей используют NaOH, KOH,  $NH_3 \cdot H_2O$  и соединения аминов [12, 60, 143, 220, 221]. В работах [57, 59, 147, 221 - 224] сообщалось о получении оксида цинка цветочноподобной формы методом осаждения, где в качестве исходных веществ использовали нитрат, ацетат, хлорид и сульфат цинка. Наиболее часто используемыми реагентами являются нитрат цинка и ГМТА [57, 58, 63, 100, 224 - 226].

Посредством контроля значений pH могут быть получены различные формы оксида цинка [11, 12, 57 - 59, 227 - 229]. Морфология полученной наноструктуры ZnO была исследована в диапазоне pH от 5 до 10 [11, 58]. Наностержни ZnO гексагональной формы длиной примерно 3 - 5 мкм и диаметром 200 нм - 1 мкм были получены при pH=5-6. Хлопьевидные структуры наблюдаются при pH=8, а при увеличении pH до 9-10 были получены частицы оксида цинка цветочноподобной формы длиной около 1 мкм, состоящих из многослойных тонких лепестков с размером у основания 300-500 нм и у концов «лепестков» ~100 нм [58]. При pH=12.7, был получен оксид цинка цветочноподобной формы, состоящий из тонких листов, используя в качестве реагентов  $Zn(AC)_2$  и NaOH при 90°C в течение 1ч [34]. Аналогичные результаты упоминаются и в работах [60, 221]. Установлено, что при pH=10.5 создаются благоприятные условия для выращивания цветочных структур ZnO [221]. При pH=13,5, образуется оксид цинка цветочноподобной формы, при том, что другие условия на это не влияют. Тем не менее, при pH раствора равном 12,

форма наноструктур ZnO зависит от других условий синтеза [60]. Таким образом, чем выше pH раствора, тем легче получать наноструктуры оксида цинка цветочноподобной формы. Однако стоит отметить, что оксид цинка цветочноподобной формы при pH = 14 получить не удалось [230].

При проведении синтеза наноструктур ZnO цветочноподобной формы методом осаждения при изменении параметров синтеза, таких как температура [221, 227, 230, 231] и продолжительность синтеза [62, 221, 227, 230, 232 - 234] кардинально менялась структура полученных наноцветков. Так в работе [227], когда температура реакции составляла 60°C, образовывались цветочноподобные структуры, состоящие из нескольких наностержней диаметром 250 нм и длиной 3 мкм (рис. 17 а); при 70°C - отдельные наностержни диаметром 250 - 300 нм и длиной 2 мкм (рис. 17 б, в). Исследование методом электронной дифракции показали, что каждый полученный наностержень является отдельным кристаллом, и рост его происходит преимущественно по направлению [0001], что весьма типично для ZnO; при температуре 80°C образуются агломераты, состоящие из нескольких наностержней диаметром 500 нм и длиной 2 мкм (рис. 17 г). В работе [230] также было исследовано влияние времени старения на морфологию цветочно-подобных наночастиц ZnO. При нагревании в течение 2-х часов образуются цветочно-подобные частицы. Увеличение времени нагрева до 4 часов приводит к образованию цветочно-подобных структур большего размера. В результате 8-ми часового нагрева образуются хорошо сформированные цветочно-подобные структуры, однако было замечено, что их размер немного меньше размера частиц, полученных при 4-х часах нагрева, что является результатом разделения больших цветков на маленькие с целью удовлетворения пространственных требований кристаллического роста во время процесса «созревания». Было также отмечено в работах, что максимальная длина наноструктур достигается при температуре выше 85°C в течении 6 часов [221], а также различные формы наноструктур ZnO, такие как цветок, шпиндель, и

сферические могут быть получены с увеличением температуры синтеза от 60 до 90°C [231].

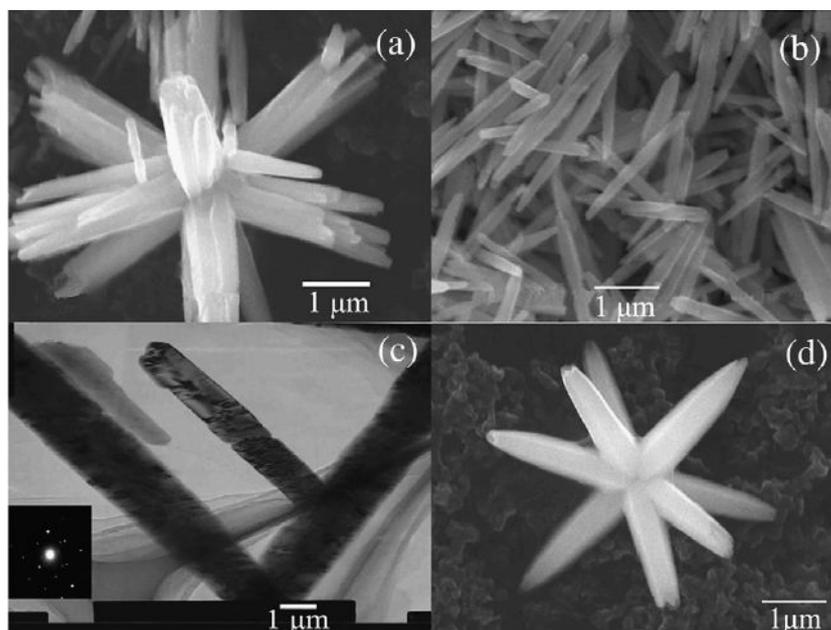


Рис.17 СЭМ, ПЭМ и ДЭ-изображения наночеток ZnO, полученных при температуре: (а) 60°C, (б) и (в) 70°C, (г) 80°C [227]

В работе [233] при проведении синтеза НЧ ZnO в качестве реагентов использовали  $Zn(AC)_2$  и  $NH_3 \cdot H_2O$ , варьируя продолжительность синтеза. Начальное нагревание при 80°C в течение трёх часов привело к образованию лепестков около 1,5 мкм в длину и 900 нм в ширину (рис. 18 а) или к образованию частиц полый формы шпинделя. В течение 4 часов часть лепестков шпинделя начала присоединяться к одной общей точке, но большинство из лепестков были распределены неупорядоченным образом (рис. 18 б). Через 5 часов было отмечено, что сформировались симметричные цветки, хотя несколько лепестков являлись разрежёнными (рис. 18 в). При дальнейшем увеличении времени, лепестки формой шпинделя были соединены в одной общей точке, и через 6 часов, около 12-14 лепестков объединились в сформированной цветок (рис. 18 г) [233].

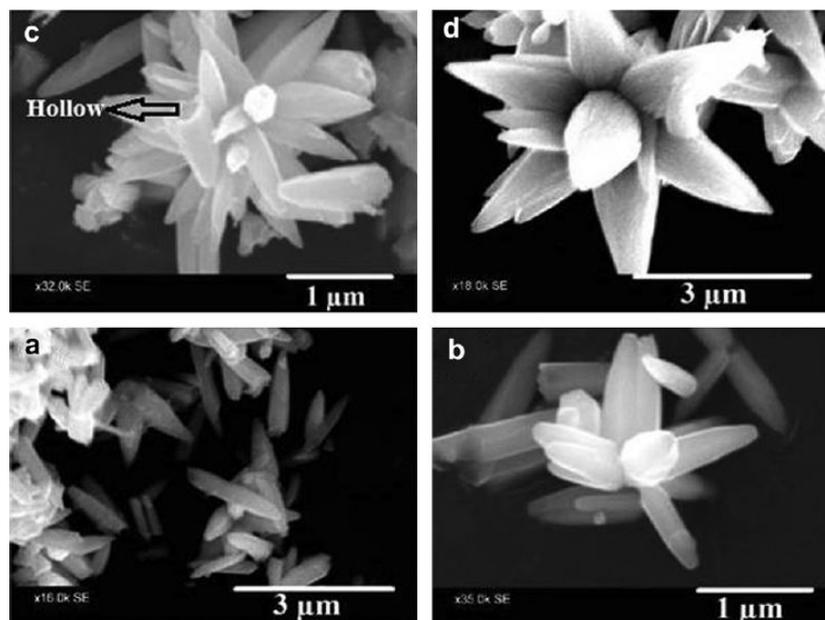


Рис.18 Цветочноподобные структуры ZnO, синтезированные при различной продолжительности: а) 3 часа; б) 4 часа; в) 5 часов; г) 6 часов [233]

Образец, синтезированный в растворе в течение менее 15 минут, не образовывал цветочноподобные структуры. Морфология образцов, полученных в течение 5 минут в гидротермальных условиях, оказалась кристаллом, в то время как стержни и связки стержней начинали расти после 10 минут синтеза с широким распределением по длине [221]. Отмечено [221], что форма наночеток ZnO, состоящая из стержнеобразных обелисков или гексагональных стержней, зависит от продолжительности синтеза. Максимальная длина стержня составляет 3,5 мкм после 30 часов в гидротермальных условиях. При увеличении времени синтеза свыше 30 часов, длина наночеток не увеличивалась. Кроме того, средний диаметр наностержней составил 250 нм и почти не изменялся со временем [221].

В работах [147, 223] при проведении синтеза цветочноподобные формы ZnO в качестве реагентов использовали хлорид цинка и NaOH. При соотношении  $Zn^{2+}/OH^{-} = 1:3$  были получены цветочноподобные формы ZnO, состоящие из массивов наностержней шириной около 780 нм и длиной 2,1 мкм. А при соотношении 1:6 получались образцы иглоподобной формы [147].

Подобный результат был подтвержден в работе [223]. При соотношении  $Zn^{2+} / OH^-$  в интервале от 1:6 до 1:7 образуются наностержни ZnO диаметром 200-300 нм и длиной 3.3 мкм (соотношение сторон  $\sim 13:1$ ). Если соотношение находится в интервале между 1:10 и 1:7, образуются цветочно-подобные частицы диаметром 900 нм и длиной 4,5 мкм. При более высоком соотношении от 1:6 до 1:3 образуются цветочноподобные частицы диаметром 180 нм и длиной 600 нм. Следовательно, эти частицы имеют меньший размер и являются менее разветвленными [223]. В работе [235] получили цветочноподобные структуры ZnO, синтезированные при различных молярных соотношениях ацетата цинка и гидроксида натрия ( $Zn^{2+} / OH^-$ ) гидротермальным методом (Рис. 19). Отмечено, что с уменьшением соотношения от 1:8 до 1:14, диаметр цветков ZnO был увеличен от 2 до 20 мкм. При соотношении  $Zn^{2+} / OH^-$  1:16 никаких продуктов обнаружено не было [235]. Было отмечено, что выгодно выращивать наночеток при изменении соотношений, что аналогично выводу, сделанному в статьях [60, 62, 230, 234, 236 - 238].

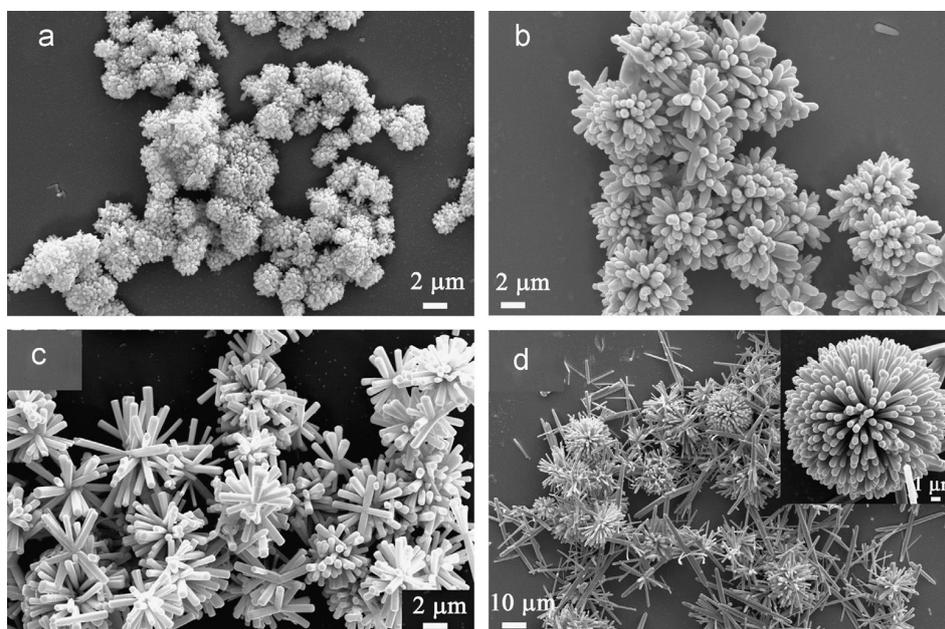


Рис.19 Морфология структур ZnO, синтезированных при различных молярных соотношениях  $Zn^{2+} / OH^-$ : а) 1:8; б) 1:10; в) 1:12; г) 1:14 [235]

Цветочноподобные формы ZnO, состоящие из массивов наностержней со средним диаметром 20-100 нм и длиной 0.5-1 мкм, соответственно, были синтезированы с использованием нитрата цинка и  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  без ПАВ [143]. Отмечено, что при увеличении концентрации гидроксида аммония [143, 233, 239] от 0.5 до 4 моль/л морфология наночастиц ZnO изменялась от агломератов из сферических частиц до наностержней и цветочно-подобных структур [143]. При изменении концентрации ГМТА от 0.01 до 0.1 моль/л в растворе нитрата цинка, также были получены различные формы оксид цинка (стержни, цветки и шпиндели) [225]. В работе [222] НЧ ZnO получали гидротермальным методом по реакции между  $\text{ZnSO}_4$  (0.045 M) и NaOH (5 M) при 120 °C в течение 10 ч при ультразвуковой обработке. Полученные наноструктуры ZnO цветочноподобной формы были относительно однородными и имели диаметр от 3 до 5 мкм, состоящие из массивов наностержней шириной 200 нм и длиной 2 мкм соответственно [222]. Замечено, что изменение концентрации NaOH [222, 240] оказывает эффективное влияние на морфологию продукта, в отличие от температуры [222]. По сравнению с вышеупомянутыми методами (при контроле величины pH) [11, 12, 57 - 59], схожее влияние на рост кристаллов оказывает изменение концентрации осадителя ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , ГМТА и NaOH) [143, 222, 225, 233, 239, 240] в растворах.

Метод химического осаждения под действием микроволнового излучения использовали для синтеза цветочноподобных ZnO в работах [229, 235, 239, 241]. Реагентами служили  $\text{NH}_4\text{OH}$  и  $\text{ZnCl}_2$  [62, 221, 239]. Микроволновой синтез наночеток ZnO проводили по следующей схеме: 1,5 мл раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$  медленно (по каплям) приливали к 40 мл раствора  $\text{ZnCl}_2$  (х.ч.) при интенсивном перемешивании в течение 3 мин [239]. Затем полученный раствор помещали в микроволновую печь (Midea KD23B-DA, рабочая частота 2.45 ГГц, мощность 800 Вт) на 20 мин. Полученный осадок отделяли центрифугированием и промывали этанолом и водой несколько раз. Далее осадок сушили при 60°C в течение 6 ч [239]. При сравнении этих двух исследований [62, 221, 239],

существует лишь небольшое различие между гидротермальным и микроволновым способами получения цветочных наночастиц ZnO. Помимо рабочей частоты [239], другими важными факторами при получении НЧ были величина pH [229], концентрация осадителя [239] и оптимальное соотношение  $Zn^{2+} / OH^-$  в растворах [235].

Отмечено, что одним из условий получения наноструктур ZnO цветочноподобной формы является предварительная термическая обработка (прокаливание) цинковых соединений [100, 143, 236, 242, 243]. Скорость направленного роста вдоль определенной грани кристалла зависит от вида реагентов [242] и температуры обжига [143, 242], что приводит к формированию цветков.

В работе [243] отмечено, что цветочноподобная форма  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2(H_2O)_2$  была синтезирована сольвотермическим методом (в качестве реакционной среды использовали этанол). После обжига  $Zn_5(OH)_8(NO_3)_2(H_2O)_2$  были получены НЧ ZnO цветочноподобной формы. Как можно отметить в работах [143, 242], во время термической обработки «лепестки» образовались постепенно, что приводило к правильной форме цветка (рис. 20). В качестве недостатков данного метода можно отметить, что в отличие от методов прямого осаждения [11, 58, 147, 220, 221, 225], не прямой метод приготовления наночастиц требует дополнительного оборудования и дополнительных энергетических затрат для термической обработки.

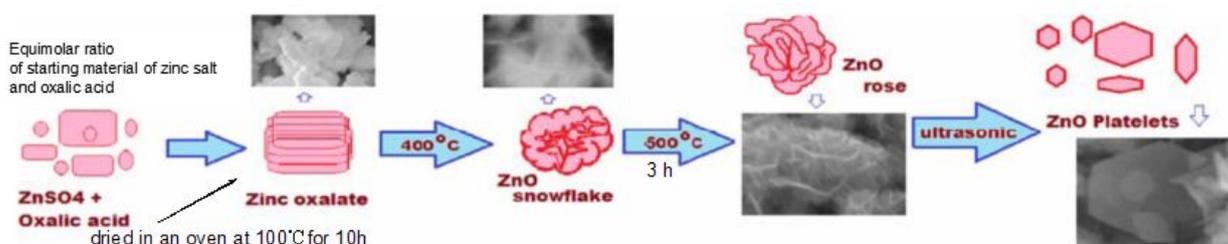


Рис.20 Схема формирования нанопластин ZnO из оксалата цинка [242]

В работе [236] при получении цветочноподобных частиц гидрокарбоната цинка использовали ацетат цинка и мочевины в соотношении 1:4. Синтез проводили при  $T = 423\text{K}$ , в течение 18ч при гидротермальных условиях, затем полученный осадок  $(\text{Zn}_4\text{CO}_3(\text{OH})_6 \cdot \text{H}_2\text{O})$  обжигали при  $T = 673\text{K}$  в течение 2ч. Получение НЧ ZnO цветочноподобной формы состояло из двух этапов: на первом этапе,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  или гидроксид карбоната цинка получали при нагревании реакционного раствора, содержащего соль цинка и мочевины. На втором этапе, после обжига получали цветочноподобные частицы ZnO [236].

В ряде работ было исследовано влияние природы осадителя [147, 230], исходных солей цинка [224, 242] и природы реакционной среды [230] на морфологию НС ZnO цветочноподобных форм. В работе [230] отмечено, что если в качестве осадителя использовать гидроксид аммония, то получаемый в ходе реакции аммиак может предотвратить агрегацию на стадии зародышеобразования, что приводит к образованию частиц в форме призмы. В то же время используемый в качестве осадителя NaOH играет ключевую роль в определении морфологии кристаллитов ZnO, которая определяется концентрацией OH- ионов в растворе. В данном случае будут образовываться анизотропные частицы, такие как стержни, цветки, частицы в виде снежинок или сфер. В работе [224] цветочноподобные формы ZnO, полученные по реакции взаимодействия нитрата цинка с ГМТА при  $90^\circ\text{C}$  без ПАВ, состояли из наностержней ZnO с диаметром 100-200 нм и длиной 1 мкм [224]. Замена нитрата цинка на ацетат цинка привела к формированию НЧ ZnO с диаметром 200-300 нм [224]. В работе [242] из растворов  $\text{ZnSO}_4$  в присутствии  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  (щавелевая кислота) в соотношении 1:1 были получены НЧ  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , затем полученный осадок  $(\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$  обжигали при  $T = 773\text{K}$  в течение 3 ч, в результате чего были получены наноцветки [242]. Замена сульфата цинка на нитрат цинка ведет к формированию пористой пирамиды; а при замене на хлорид цинка - к формированию прямоугольной формы, содержащей

сферические частицы с размером менее 100 нм [242]. Можно сделать вывод, что НС ZnO цветочноподобной формы выгодно выращивать с использованием сульфата цинка в качестве реагента, что аналогично заключению, сделанному в статьях [83, 244 - 246]. Было установлено [230], что при использовании различных спиртовых растворов (этанол, н-гептан) могут быть получены нанокристаллы оксида цинка различной формы.

В ряде работ [60, 61, 63, 147, 223, 227, 231, 232, 234 - 236, 240] при использовании различных видов ПАВ, были получены НС ZnO цветочноподобных форм. Наноцветки ZnO получали гидротермальным методом из раствора ацетата цинка в воде, осаждаемого гидроксидом натрия в присутствии поливинилпирролидона (PVP) и поливинилсульфоновой кислоты (PVS) [234, 247], а в результате осаждения в присутствии полиэтиленimina (PEI) никаких нанокристаллов ZnO получено не было, даже при продолжительном времени синтеза (до 4 ч) [234].

В работе [147] отмечено, что замена бензолсульфоната натрия на додецилсульфат натрия приводит к формированию наноцветков ZnO, состоящих из наностержней с шириной 780 нм и длиной 2,1 мкм. Подобный результат был подтвержден в работе [223] при добавлении раствора ТЭА. Основное влияние на направленный рост кристаллов оказывают различные виды ПАВ: бензойная кислота [235],  $(C_6H_{10}O_5)_n$  [61], аскорбат [231] и лимонная кислота [60]. В работе [236] отмечено, что использование неионного полиуретана (ПУ) в качестве ПАВ может привести к эффективному уменьшению размера наночастиц оксида цинка.

Авторами статьи [240] было подробно исследовано влияние ПЭГ-20000, ПЭГ-20000 / гексагидробензол в качестве ПАВ на морфологию в гидротермальных условиях. Образец, полученный в присутствии ПЭГ-20000, оказался наноцветком с размером ~0,5-1,0 мкм. Замена ПЭГ-20000 на ПЭГ-20000 / гексагидробензол приводит к формированию НЧ ZnO с размером от 1,0 мкм до 2,5 мкм [240]. В аналогичных исследованиях [63] были проведены

синтезы наночетков ZnO в присутствии ПЭГ-400. Полученные наночетки ZnO состояли из наностержней диаметром 90 нм [63]. Наночетки ZnO, полученные по реакции взаимодействия гексагидрата нитрата цинка с гидроксидом аммония при 10ч в присутствии ПЭГ-4000, состояли из наностержней с длиной до 800 нм [227]. Авторы предполагают [227], что в первом случае скорость образования  $\text{NH}_3$  низкая, поэтому образуется большое количество зародышей, которые в свою очередь активно агрегируют, благодаря чему получают цветочноподобные структуры; во втором случае в реакционной системе образуется много ионов  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , что снижает скорость образования зародышей по сравнению с первым случаем; с повышением температуры до  $80^\circ\text{C}$  создаются оптимальные условия для роста большего количества стержней вокруг зародышей [227]. Схема процесса представлена ниже (рис. 21). Наночастицы, полученные в присутствии различных видов ПАВ, а также роли ПАВ в процессе синтеза были подробно рассмотрены в обзоре [248].

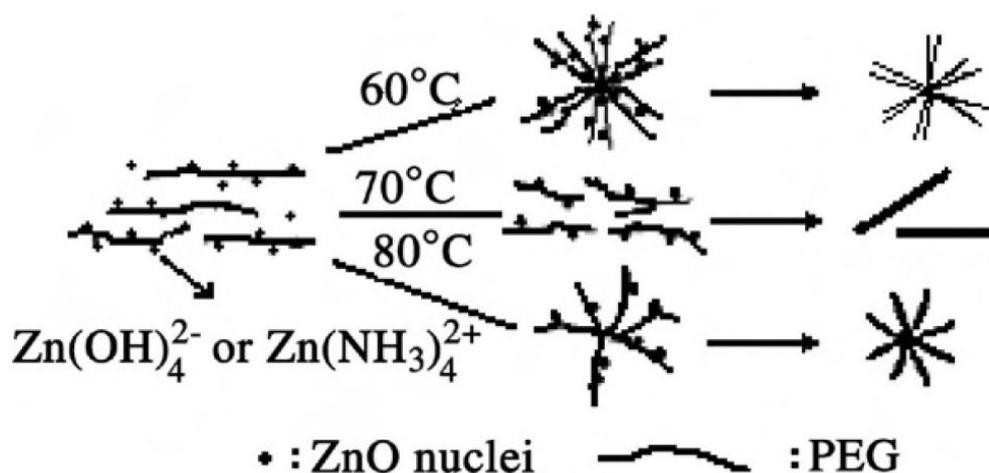


Рис.21 Схема получения наночастиц ZnO при различной температуре в присутствии ПЭГ [227]

Таким образом, НС ZnO цветочноподобных форм могут быть получены методом осаждения, путем кристаллизации непосредственно в щелочных

растворах или путем последующего обжига соответствующего соединения цинка. В любом случае необходимо выбрать оптимальные параметры реакции (значение pH, температуры, концентрации и др.). Использование ГМТА и мочевины в качестве реагентов понижают скорость процесса, поэтому технологическое использование данных реагентов оправдано в тех случаях, когда необходимо получить наноцветок ZnO с узким распределением частиц по размерам. С одной стороны, ПАВ влияет на размер и форму ZnO. Однако это влияние на изменение диаметра или длины наноцветков ZnO не всегда значительно. С другой стороны, по сравнению с методом осаждения без ПАВ, метод получения НС с использованием ПАВ является сложной, дорогой процедурой и может привести к загрязнению окружающей среды.

#### **1.6.2. Метод осаждения с использованием подложки**

Вышеупомянутые наноцветки ZnO часто оказывались беспорядочно распределенными по размерам и неупорядоченными по структуре, что ограничивает их практическое применение, например, в качестве строительных блоков в нанoeлектронике. Чтобы решить такие проблемы, в последнее время пытаются получать упорядоченные наноцветки ZnO на различных подложках: Si [65, 226, 232], GaN [228], сапфир [224], стекло [11, 40, 57, 59, 226], ИТО стекло [100, 225] и покрытое FTO стекло [11, 40].

В целом, получение упорядоченных наноцветков / нанотрубок / наностержней ZnO на подложке состоит из двух этапов. На первом этапе, получают наночастицы ZnO небольших размеров используемые в качестве затравки. Данные частицы получают различными методами, включая золь-гель метод [80] (чаще всего использую в качестве прекурсоров ацетат цинка в спиртовых растворах) [11, 40, 59, 100], метод магнетронного распыления [224] или импульсное лазерное осаждение (PLD) [65, 226]. На втором этапе, упорядочные наноцветки ZnO выращивают на поверхности затравок

гидротермальным методом [65, 226] или методом осаждения [11, 40, 59, 100, 224]. Однако, есть работы [57, 225, 228, 232], в которых упорядоченные наночетки ZnO напрямую были выращены на подложках.

3D наночетки ZnO, полученные на подложке из стекла ITO, состоят из наностержней со средним диаметром 88 нм. Они были получены по следующим процессам [100]: (а) сначала дигидрат ацетата цинка растворяли в этаноле, после обжига полученного осадка при 300°C в течение 20 мин, на подложке получали наностержни ZnO, используемые в качестве затравки; (б) наночетки ZnO были получены при использовании  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и ГМТА при 83°C и времени синтеза 1-2 ч, и затем при 90°C в течение 1-2ч. Полученные образцы ZnO отжигают при 450°C в течение 30 мин для повышения кристалличности [100] (рис.22).

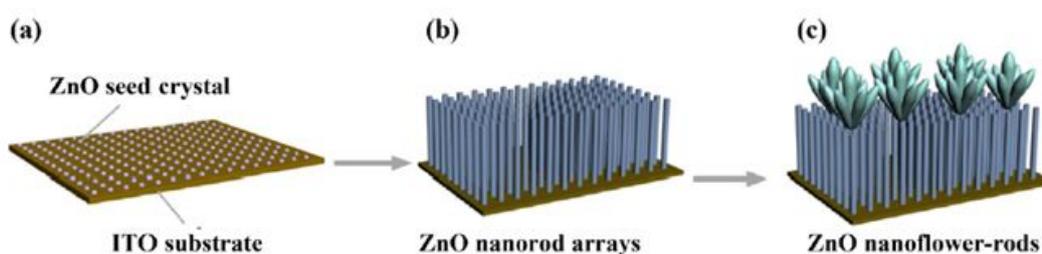


Fig. 1. Schematic process for fabricating vertically aligned ZnO flower-rod arrays on ITO substrate.

Рис.22 Схема процесса изготовления вертикальных массивов цветочных стержней ZnO на подложке ITO [100]

Было отмечено [65], что средний диаметр и длина наночеток ZnO составляли ~250-300 нм и ~3-4 мкм соответственно (рис. 23 г). Расстояние между центрами двух наночеток составляло от 5 до 8 мкм [65].

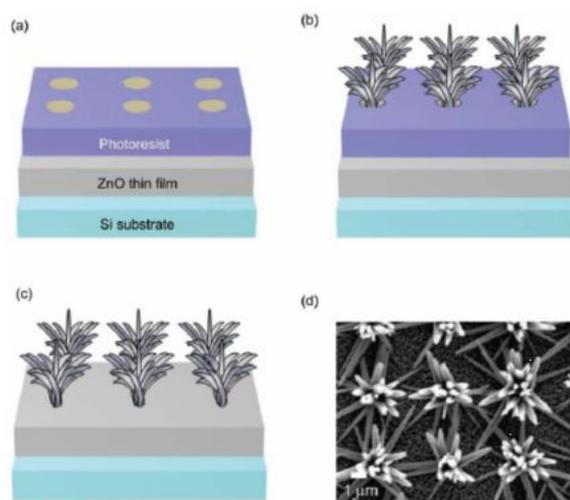


Рис.23 Схематическое изображение получения массива наноцветков ZnO [65]

В работе [249] наноцветки ZnO были синтезированы при использовании раствора плазмы. Цинковая проволока (катод), действующая как подложка, была погружена в раствор электролита  $K_2CO_3$  и расплавлена электрическим разрядом при различных напряжениях. Результаты показали, что наноцветки состояли из множества наностержней с размером менее 100 нм (рис.24). Морфология наноцветков изменялась при изменении концентрации раствора и напряжения.

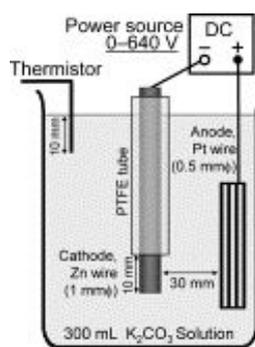


Рис.24 Схематическое изображение экспериментальной установки плазменного электролиза для синтеза наночастиц ZnO [249]

Таким образом, было показано, что удалось создать трехмерные структуры ZnO цветочноподобной формы на различных подложках, включая

органические и неорганические материалы. Также наночастицы ZnO предоставляют большой интерес в применении в наноприборах в будущем.

## **1.7. Наночастицы оксида цинка в полимере**

### **1.7.1. Введение наночастиц оксида цинка в матрицу полимера**

Синтез и исследование свойств наногетерогенных смесей полимеров является приоритетным направлением современной науки в связи с уникальными свойствами наноструктурных материалов [250, 251]. В целом, наногетерогенные смеси полимеров с введенными наночастицами, могут быть подготовлены двумя способами. Первый способ получения - прямое введение наночастиц в полимерную систему физическими методами [252, 253]: (а) смешивание полимеров и наноструктурированных материалов твердым размолотом, диффузией в жидкости или газе [254, 255]; (б) перемешивание при помощи ультразвуковой обработки или центробежных сил [256]. В этих физических смесях полимеры и наночастицы связаны статическими взаимодействиями, силами Ван-дер-Ваальса [251] или кислотно-щелочными взаимодействиями Льюиса. В работе [257] наноконкомпозиты поли-(амид-имид) / ZnO были получены методом ультразвуковой обработки. Однако это зачастую приводит к агрегированию наночастиц, что в итоге существенно снижает оптическую или механическую способность таких наноконкомпозитных материалов. Путем прямого введения и равномерного распределения квантовых точек ZnO в прозрачной эпоксидной смоле без сушки удалось получить наногетерогенные смеси полимеров, обладающие люминесценцией [253]. Такая методика исключает агрегацию частиц, что, в свою очередь, положительно сказывается на оптических свойствах конечного продукта [253].

Другой способ заключается в использовании химической реакции, то есть, соединяя полимеры и наноструктурированные материалы химически [252, 258 -

266]. Хотя физические методы просты в обращении и широко распространены, химические подходы, как ожидается, будут производить более разнообразные композиты в связи с разнообразием химического синтеза и ввиду того, что продукты являются более стабильными из-за сильного взаимодействия между компонентами.

Имеется ряд работ, посвященных получению наночастиц оксида цинка в матрицах полиэтилена [267, 268], полипропилена [269], метилметакрилата [270] с целью создания на основе таких материалов оптоэлектронных приборов. Методом термического разложения ацетата цинка синтезированы нанокомпозиты с добавками НЧ оксида цинка и этиленпропилендиенового каучука [19]. НЧ полиакриламида, содержащие нитрат цинка, были получены методом инверсной миниэмульсионной полимеризации посредством ультразвуковой эмульсификации [271]. В работе [271] было исследовано влияние таких параметров, как продолжительность синтеза, режим обработки ультразвуком, природа эмульсификатора и количество соли цинка на механизм нуклеации, молекулярную массу полимера, а также на распределение латексных частиц по размеру.

### **1.7.2. Свойство и применение полимерных композитов с наночастицами оксида цинка**

Оксид цинка привлекателен в резиновой промышленности, в качестве активатора серной вулканизации натуральных и синтетических каучуков, а также как вулканизирующий агент для некоторых эластомеров, содержащих такие функциональные группы, как -Cl, -COOH и др. [272, 273]. Интересные результаты приведены в работе [274]: получены нанокомпозиты с добавлением наночастиц ZnO стержнеобразной формы на основе карбоксинитрилового каучука. Исследование таких материалов показало, что наночастицы оксида цинка, по сравнению с объемным материалом того же состава, способствуют

увеличению скорости серной вулканизации и улучшению механических свойств полученных образцов. В работе [275] было отмечено, что форма наночастиц ZnO оказывает существенное влияние на активность их взаимодействия с карбоксилатным нитрильным каучуком. Наиболее активными оказались снежинкообразные частицы. Переход от микро к наноразмерным добавкам позволяет сократить количество используемого в качестве наполнителя ZnO почти на 40%. Более того, вулканизаты, содержащие такие частицы, будут обладать повышенными термопластическими свойствами. В свою очередь, это позволит утилизировать такой материал, что немаловажно с экологической точки зрения [275]. В работе [276] изучено влияние НЧ оксида цинка на термические и физико-механические свойства силиконовых резин. Методом термогравиметрического анализа (ТГА) было установлено, что введение наноразмерного оксида цинка снижает потери массы, тем самым повышая термостойкость силиконовых резин. Таким образом, переход к наноразмерному оксиду цинка позволяет не только уменьшить его содержание, но и получать резины с более высокими эксплуатационными свойствами [276].

В настоящее время композиционные материалы на основе эпоксидных олигомеров находят все большее применение в различных областях [277]. Прозрачные ZnO/эпоксидные наносмеси, обладающие высокой эффективностью экранирования от УФ излучения были получены в работах [278 - 281]. Оптические свойства полученных нанокомпозитов зависят от размера и объема (концентрации) наночастиц ZnO. Было отмечено, что наносмеси, содержащие малые концентрации наночастиц ZnO (0.07% по массе) со средним размером 26.7 нм, обладают наиболее оптимальными оптическими свойствами [278]. В работе [282] были проведены теоретические и экспериментальные исследования, направленные на определение оптимальных условий модифицирования нанопорошков для создания порошков-пигментов оксида цинка с высокой отражательной способностью в УФ диапазоне спектра и высокой стабильностью оптических свойств к действию заряженных частиц.

С целью изучения диэлектрической релаксации и молекулярной подвижности нанокомпозитов на основе эпоксидной смолы, содержащей проводниковые наночастицы, использовали методы термически стимулированной диэлектрической деполяризации (ТСДД), а также метод диэлектрической релаксационной спектроскопии (ДРС) в широком диапазоне частот ( $10^{-3}$ - $10^6$  Гц) [283]. В качестве проводниковых частиц использовали ZnO и смесь ZnO (97%) с Al (3%), а измерения проводили при комнатной температуре. Было отмечено, что у нанокомпозитов есть повышенная индуктивная проводимость [283].

В работе [284] были получены и исследованы структуры слоистых двойных гидроксидов на основе Mg, Zn, Cu и Al, которые могут быть использованы в качестве антипиренов. В работе [285] результаты показывают возможность получения нанокомпозитов на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, отвердителя - диаминодифенилсульфона и нанонаполнителей - различных глин и силикатных нанотрубок (СНТ), полиариленаэфиркетона. Было установлено, что совместное введение в эпоксидный полимер термопластичного модификатора и силикатных нанонаполнителей приводит к повышению механических характеристик и теплостойкости композиционных материалов на его основе [285]. Способ совмещения нанонаполнителей и эпоксидного олигомера оказывает существенное влияние на комплекс свойств эпоксидных полимеров: адгезионную прочность, ударную вязкость, температуру стеклования [285].

Были также получены эпоксидные композиты в работе [256], усиленные наночастицами оксида цинка, микрочастицами оксида алюминия и наноглиной в размере 1, 3, 5 и 8 % мас. при сочетании механического перемешивания и ультразвукового процесса. Усиление эффективности определяется по изгибу и ударным свойствам и корреляции с морфологической структурой и поверхностным эффектом склеивания. Было отмечено, что соответствующий

выбор микро / наночастиц из-за разных форм и размеров имеет решающее значение для получения лучших свойств композиционных материалов [256].

## **1.8. Обоснование выбора объектов исследования**

Для применения наночастиц оксида цинка в различных областях возникает необходимость получения наночастиц различных размеров и форм (сферической, стержнеобразной и цветочноподобной формы, квантовые точки). Несмотря на то, что опубликовано большое количество работ по методам получения наночастиц оксида цинка, многие из этих методов требуют дальнейшего усовершенствования с целью улучшения свойств конечного продукта.

В данной работе мы остановили свой выбор на жидкофазных методах, а именно на методе осаждения. Следует также сказать, что получение наночастиц оксида цинка (стержнеобразной и цветочноподобной формы, квантовых точек) методом осаждения не требует использования ПАВ и термической обработки (прокаливания) цинковых соединений. Прямой метод приготовления НЧ не требует дополнительного оборудования и дополнительных энергетических затрат, что обеспечивает относительно низкую себестоимость конечного продукта.

Интересно отметить, что в ряде работ при повышении физико-механических свойств эпоксидного композиционного материала часто были использованы наночастицы  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Однако, по сравнению с этими материалами, наночастицы вышеупомянутого оксида цинка были изучены очень мало в данной области. Именно поэтому актуальным и перспективным является использование наночастиц оксида цинка различных размеров и форм, чтобы повысить физико-механические характеристики эпоксидного композиционного материала.

Поставленная цель и анализ литературных данных по использованию жидкофазных методов для получения наночастиц оксида цинка определили необходимость решения следующих задач:

- синтез нано- и микрочастиц ZnO стержнеобразной формы методом осаждения, установление влияния основных параметров синтеза (температуры, продолжительности синтеза, природы исходных реагентов, их концентрации и соотношения концентраций) на размер и форму образующихся наночастиц;

- синтез нано- и микрочастиц ZnO в форме цветков методом осаждения, установление основных закономерностей формирования наноструктур ZnO, а также влияния параметров синтеза (температуры, концентрации осадителя, типа прекурсора) на размер и структуру наночастиц ZnO;

- получение образцов композиционных наноматериалов на основе эпоксидной смолы, содержащей наночастицы оксида цинка различной формы и исследование их механических характеристик, а именно прочности на разрыв и деформации при разрушении.

## 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Реактивы и материалы

В работе были использованы химические реактивы и расходные материалы, приведенные в таблице 1.

Таблица 1

Характеристики используемых веществ и материалов

№	Наименование	Формула	Фирма-изготовитель	Примечание
1	Вода бидистиллированная	$H_2O$	-	$\rho=1000$ кг/м <sup>3</sup>
2	Нитрат цинка шестиводный	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich	$\geq 99,0$ % мас. осн. вещества
3	Хлорид цинка	$ZnCl_2$	Sigma-Aldrich	$\geq 99,0$ % мас. осн. вещества
4	Сульфат цинка семиводный	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	Sigma-Aldrich	$\geq 99,0$ % мас. осн. вещества
5	Гексаметилентетра- мин (ГМТА)	$C_6H_{12}N_4$	Sigma-Aldrich, ЛабТех	$\geq 99,5$ % мас. осн. вещества; ЧДА
6	Гидроксид натрия	$NaOH$	ЛабТех	ЧДА ГОСТ 4328-77

7	Карбонат натрия	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Реахим	ЧДА ГОСТ 83-79
8	Дигидрат ацетат цинка	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	$\geq 99,0$ % мас. осн. вещества
9	Спирт изопропиловый (2-пропанол)	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Лабтех	ХЧ
10	Этиловый спирт	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$		95% об., $\rho=804$ кг/м <sup>3</sup>
11	Индикаторная бумага	-	«Лак-Нер» ЧР	-

### 1. Вода бидистиллированная

Прозрачная, бесцветная жидкость, не имеющая запаха. Химическая формула  $\text{H}_2\text{O}$ . Молекулярная масса (в а.е.м.): 18,01. Удельная электрическая проводимость при 20°C: не более  $5 \cdot 10^{-4}$  См/м. рН воды: 5,4 - 6,6 [286].

### 2. Гексагидрат нитрат цинка

Бесцветные ромбические кристаллы. Химическая формула  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Молекулярная масса (в а.е.м.): 297,45. Температура плавления: 36,4°C. Температура разложения: 105°C. Плотность: 2,13 кг/м<sup>3</sup> (20°C, состояние вещества - кристаллы). Растворимость в воде: 118,8 г на 100 г  $\text{H}_2\text{O}$  (20°C). Растворимость в этаноле: хорошо растворим [287].

### 3. Хлорид цинка

Белые гигроскопичные кристаллы. Химическая формула  $\text{ZnCl}_2$ . Молекулярная масса (в а.е.м.): 136,29. Температура плавления: 318°C.

Температура кипения: 732°C. Растворимость в воде при 20°C: 79,8 %. Плотность: 2,91 кг/м<sup>3</sup> (25°C). Растворимость в других растворителях: хорошо растворим в диэтиловом эфире [287].

#### 4. Гептагидрат сульфат цинка

Бесцветные кристаллы, выветривающиеся на воздухе. Химическая формула ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O. Молекулярная масса (в а.е.м.): 287,54. Плотность: 1,97 кг/м<sup>3</sup> (20°C, состояние вещества - кристаллы). Очень легко растворим в воде. Растворимость в других растворителях: практически не растворим в этаноле [287].

#### 5. Гексаметиленetetрамин (ГМТА)

Бесцветные ромбические кристаллы. Химическая формула C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>. Молекулярная масса (в а.е.м.): 140,19. Температура плавления: 263°C. Температура разложения: 280°C. Плотность: 1,27 кг/м<sup>3</sup> (25°C, состояние вещества - кристаллы). Растворимость в воде: 167 г на 100 г H<sub>2</sub>O (20°C) [287].

#### 6. Гидроксид натрия

Бесцветные ромбические кристаллы. Химическая формула NaOH. Молекулярная масса (в а.е.м.): 39,997. Температура плавления: 323°C. Температура кипения: 1403°C. Плотность: 2,13 кг/м<sup>3</sup> (20°C, состояние вещества - кристаллы). Растворимость в воде: 108,7 г на 100 г H<sub>2</sub>O (20°C) [287].

#### 7. Карбонат натрия

Бесцветные моноклинные кристаллы. Химическая формула Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Молекулярная масса (в а.е.м.): 105,99. Температура плавления: 852°C. Плотность: 2,53 кг/м<sup>3</sup> (20°C, состояние вещества - кристаллы). Не растворим в ацетоне и сероуглероде, мало растворим в этаноле, хорошо растворим в глицерине и воде [287].

## 8. Ацетат цинка

Белые моноклинные кристаллы. Химическая формула  $Zn(O_2CCH_3)_2$ . Молекулярная масса (в а.е.м.): 183,46. Плотность: 1,84 г/см<sup>3</sup> (20°C, состояние вещества - кристаллы). Температура плавления: 236°C. Растворим в воде и органических растворителях (метанол, этанол, гидразин) [288].

## 9. Спирт изопропиловый (2-пропанол)

Бесцветная жидкость с характерным спиртовым запахом, более резковатым по сравнению с этанолом. Химическая формула  $CH_3CH(OH)CH_3$ . Молекулярная масса (в а.е.м.): 60,095. Температура плавления: -89,5°C. Температура кипения: 82,4°C. Плотность: 0,7851 кг/м<sup>3</sup> (20°C, состояние вещества - жидкость). Растворим в ацетоне, хорошо растворим в бензоле, с остальными растворителями (вода, органические растворители) смешивается в любых соотношениях [287].

## 10. Этиловый спирт

В обычных условиях представляет собой бесцветную летучую жидкость с характерным запахом и жгучим вкусом. Химическая формула  $C_2H_6O$ . Молекулярная масса (в а.е.м.): 46,069. Температура плавления: -114,15°C. Температура кипения: 78,39°C. Температура разложения: 600°C. Смешивается с бензолом, водой, глицерином, диэтиловым эфиром, ацетоном, метанолом, уксусной кислотой, хлороформом [288].

## 2.2. Методика экспериментов

### 2.2.1. Методика получения наночастиц оксида цинка сферической формы методом осаждения

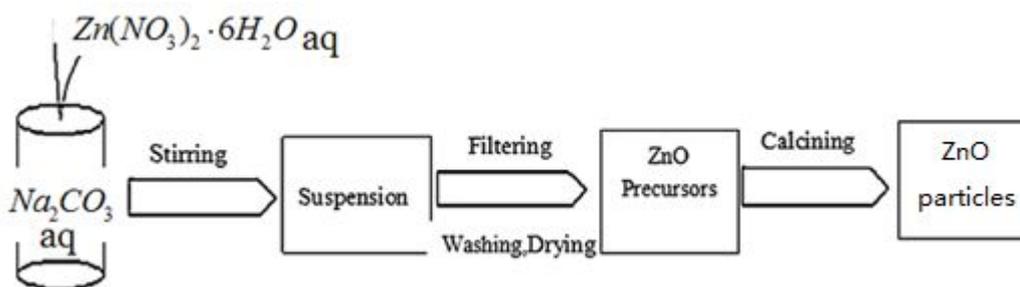


Рис.25 Схема синтеза НЧ ZnO сферической формы

Синтез оксида цинка проводили без использования ПАВ и дополнительных стабилизирующих добавок согласно приведенной схеме (рис.25). Нитрат цинка растворяли в дистиллированной воде и затем по каплям добавляли к водному раствору карбоната натрия при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Через определенное время выпадал осадок белого цвета, который затем центрифугировали при скорости 5000 об/мин в течение 5 мин и несколько раз промывали дистиллированной водой и спиртом. Полученный осадок сушили в сушильном шкафу при 100 °С в течение 15 мин, затем выдерживали в печи в течение 2 ч при 300 °С. Синтез был проведен при различных концентрациях (0,5 - 1M), но постоянном молярном соотношении реагентов ( $Zn^{2+} / Na_2CO_3$  - 1/1).

### 2.2.2. Методика получения наночастиц оксида цинка в спиртовых растворах

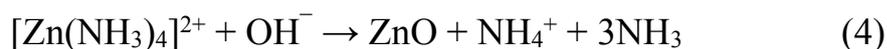
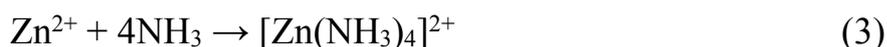
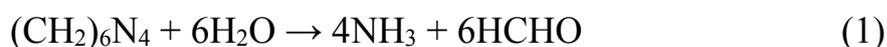
Дисперсия наночастиц оксида цинка была получена щелочным гидролизом ацетата цинка в изопропиловом спирте. Сначала растворили 0,10 г

ацетата цинка в 25 мл изопропанола при нагревании в вытяжном шкафу. В это же время в колбу поместили 125 мл изопропанола и охладили на ледяной бане. Когда ацетат цинка полностью растворился, к раствору добавили 125 мл охлажденного изопропанола. Гидроксид натрия также растворили в изопропиловом спирте (0.05M) и охладили на ледяной бане, а затем к раствору по каплям добавляли водный раствор ацетата цинка при постоянном перемешивании. Полученную смесь поместили в термостат при 65°C. Таким образом был получен образец ZnO.

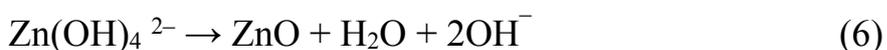
### 2.2.3. Методика получения наностержней оксида цинка методом осаждения

В качестве исходных прекурсоров были использованы различные соли цинка ( $Zn(NO_3)_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $ZnSO_4$ ), в качестве осадителя - ГМТА ( $(CH_2)_6N_4$ ). Процесс осаждения был проведен в диапазоне температур 55-95°C в термостате, при изменении концентрации (от 0,01 до 0,045M) и соотношения прекурсоров ( $Zn^{2+}$  / ГМТА - 1/1, 1/2, 1/3, 2/1). Продолжительность синтеза изменялась от 3 до 24 часов. Значение pH раствора равно ~ 7.

После окончания синтеза суспензия с НП ZnO была охлаждена до комнатной температуры. Образовавшийся осадок был отделен центрифугированием и промыт дистиллированной водой, а затем был высушен при комнатной температуре. Ниже приводятся все возможные реакции процесса образования НЧ оксида цинка стержнеобразной формы:



или



#### 2.2.4. Методика получения наноструктур оксида цинка в форме цветков методом осаждения

В качестве исходных прекурсоров были использованы различные соли цинка ( $Zn(NO_3)_2$ ,  $ZnCl_2$ ,  $ZnSO_4$ ), в качестве осадителя - NaOH. Процесс осаждения наночастиц ZnO был проведен в диапазоне температур от 20 до 60°C в термостате, при изменении концентрации прекурсоров:  $Zn(NO_3)_2$  (0,2 М),  $ZnCl_2$  (0,2 М),  $ZnSO_4$  (0,05 - 0,4 М) и осадителя NaOH (1 - 8М), а также при изменении их соотношения ( $Zn^{2+}/OH^-$  - 1/20, 1/30). Продолжительность синтеза составляла два часа, значение pH раствора равно ~ 12-13. Образовавшийся осадок был отделен центрифугированием и промыт дистиллированной водой, а затем был высушен при комнатной температуре.

Процесс осаждения также проводился при разном порядке смешения прекурсоров:

1) К водному раствору соли  $Zn^{2+}$  (0,2 М) в объеме 25 мл приливали NaOH (4 М) в объеме 25 мл с помощью перистальтического насоса ( $v=5$  мл/мин) при механическом верхнеприводном перемешивании ( $\omega=2000$  об/мин). Затем добавляли дистиллированную воду (0-150 мл).

2) К водному раствору NaOH в объеме 25 мл (1-8 М) приливали раствор соли  $Zn^{2+}$  (0,05 - 0,4 М) в объеме 25 мл с помощью перистальтического насоса ( $v=5$  мл/мин) при механическом верхнеприводном перемешивании ( $\omega=2000$  об/мин). Затем добавляли дистиллированную воду (0 - 150 мл).

3) К водному раствору NaOH в объеме 25 - 150 мл (0,57 - 4 М) приливали раствор соли  $Zn^{2+}$  (0,2 М) в объеме 25 мл с помощью перистальтического насоса ( $v=5$  мл/мин) при механическом верхнеприводном перемешивании ( $\omega=2000$  об/мин).

## 2.3. Методы исследования свойств наночастиц оксида цинка

### Сканирующая электронная микроскопия

Для определения размера и формы образцов нанопорошков ZnO были использованы сканирующие электронные микроскопы JEOL JSM-6510LV (рис.27) и JEOL JSM-6700F.

Основными параметрами JEOL JSM-6510LV являются: ускоряющее напряжение до 30 кВ, диаметр луча 30 нм, разрешающая способность 3 нм, регистрируемый сигнал - вторичные электроны. Перед измерением следует наклеить образец на алюминиевые объектные столики с помощью электропроводного углеродного скотча. Затем на образцы напыляют тонкий слой платины (~8 нм) в установке магнетронного напыления JFC-1600 фирмы JEOL (рис.26) методом электродугового испарения платины. Ток дуги и время испарения - 30 мА и 25-30 с, соответственно.



Рис.26 Установка магнетронного напыления JEOL JFC-1600



Рис.27 СЭМ JEOL JSM-6510LV

В работе был также использован полевой эмиссионный растровый электронный микроскоп JEOL JSM-6700F. Основное отличие данного микроскопа от широко используемых растровых микроскопов - он позволяет получать фотографии высокого пространственного (до 1нм) разрешения на малых токах зонда ( $\sim 10^{-11}$  А). Основными параметрами JEOL JSM-6700F являются: диаметр луча 30 нм, ускоряющее напряжение до 30 кВ, разрешающая способность 1нм, источник первичных электронов - холодноэмиссионная полевая пушка, регистрируемый сигнал - вторичные электроны.

Перед измерением проб, готовили водный раствор из порошка ZnO, затем отбирали с помощью дозатора небольшое количество раствора (по каплям) и наносили на кремниевую подложку. После того, как капля высыхала, проводили измерение.

## **Просвечивающая электронная микроскопия**

Наночастицы, полученные в ходе экспериментов, исследовались на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-1011. Основными параметрами прибора являются: ускоряющее напряжение: 40 - 100 кВ, увеличение от 100х до 600 000х, разрешающая способность прибора - 0,3 нм.

Перед измерением проб для ПЭМ, готовили водную суспензию с НЧ ZnO, затем образец из приготовленной суспензии распыляли при ультразвуковом воздействии на медную сетку, заранее напыленную углеродом.

## **Рентгеновская дифрактометрия**

Рентгенофазовый анализ нанопорошков был проведен в ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН и ГНУ ГОСНИТИ Россельхозакадемии.

Для определения фазового состава и структуры полученные нанопорошки были измерены на дифрактометре Bruker D8 Advance с излучением Cu-K $\alpha$  (длина волны  $\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$ ). Напряжение на трубке составляет 50 кВ, ток - 60 мА; медный катод без монохроматора; съемка в геометрии Брегга-Брентано; диапазон дифракционных углов изменялся от 5° до 80°; шаг съёмки составлял 0,1°. Идентификацию проводили с использованием картотеки PDF-2 и COD.

В работе был также использован дифрактометр Rigaku D/MAX 2500 с излучением Cu-K $\alpha$  (длина волны  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Напряжение на трубке составляет 50 кВ, ток - 250 мА; размер щели DS - 10 мм; диапазон дифракционных углов изменялся от 20° до 80°; шаг съёмки составлял 1° в минуту, при вращении образца в собственной плоскости. Идентификацию проводили с использованием картотеки PDF-2 и COD.

## **Определение физико-механических свойств композитов, содержащих наночастицы оксида цинка**

Проведены исследования влияния наночастиц ZnO различной формы на физико-механические свойства эпоксиуретанового компаунда состава ЭТАЛ-148ТГ\*-2-1. Эпоксиуретановый компаунд используется в качестве термозащитного покрытия, наносимого на изделия из высоконаполненных полимерных композиций, применяемых в современной технике [289]. Композит состоит из эпоксиуретанового олигомера, отвержденного ароматическим аминным отвердителем, с введенным в нее минеральным наполнителем (полифосфат аммония и диоксид кремния). С целью ускорения процесса отверждения композита, в него была введена бензойная кислота [289].

Данное исследование физико-механических свойств эпоксиуретанового компаунда состава ЭТАЛ-148ТГ\*-2-1 проводилось на приборе РОП (разработка ИХФ АН СССР) [289].

### **Измерение показателя активности ионов водорода (pH)**

Измерение pH среды проводилось при помощи прибора pH-150МИ, предназначенного для проведения измерения показателя активности ионов водорода, окислительно-восстановительного потенциала и температуры водных растворов.

Как правило, исследуемый образец объемом 20 мл помещали в стеклянный обезжиренный спиртом химический стакан. В образец опускали электрод и проводили измерения, снимая показания прибора три раза. Затем рассчитывали средний результат и среднеквадратичное отклонение.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

#### 3.1. Получение наночастиц оксида цинка сферической формы

Наночастицы оксида цинка сферической формы были получены при варьировании условий получения, таких как: концентрации растворов исходных веществ, температуры отжига. Полученные образцы НЧ ZnO были исследованы методами СЭМ, ПЭМ и РФА.

##### 3.1.1. Исследование влияния концентрации и температуры на размер и структуру наночастиц оксида цинка сферической формы

Исследовано влияние концентрации растворов нитрата цинка и карбоната натрия и температуры отжига на размер и структуру наночастиц оксида цинка сферической формы.

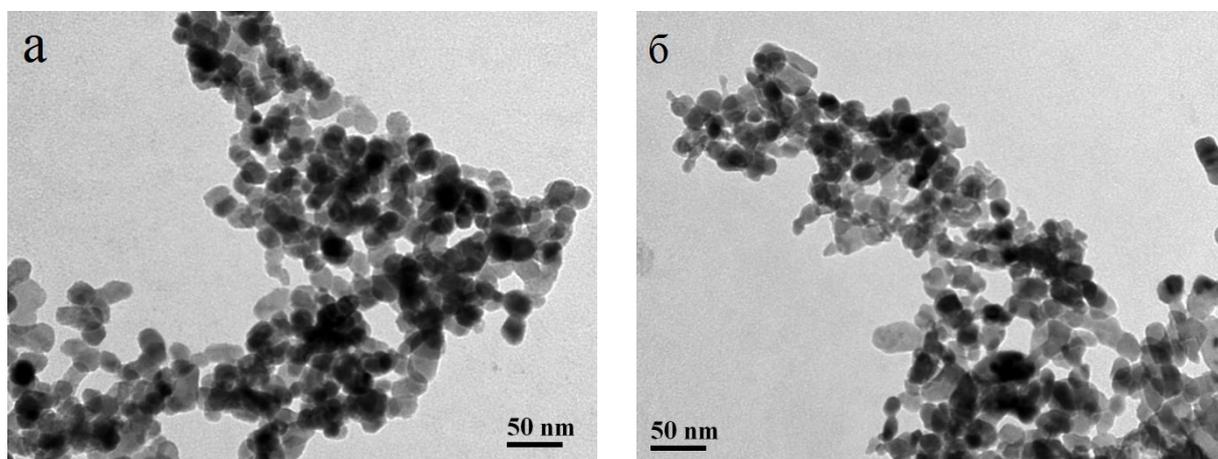


Рис.28 ПЭМ - изображения НЧ ZnO, приготовленных при различных концентрациях: а)  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (0,5 М) и  $Na_2CO_3$  (0,5 М); б)  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (1,0 М) и  $Na_2CO_3$  (1,0 М)

На рис.28 представлены ПЭМ-изображения наночастиц оксида цинка сферической формы с концентрацией исходных компонентов 0,5М и 1,0М. На

изображениях видно, что наночастицы ZnO образуют близкую к сферической форму и обладают узким распределением по размерам. Установлено, что концентрация исходных компонентов ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и  $Na_2CO_3$ ) не влияет на размер образующихся сферических НЧ оксида цинка, полученных методом осаждения из раствора. Средний размер наночастиц составил  $20 \pm 5$  нм при различных концентрациях растворов исходных веществ.

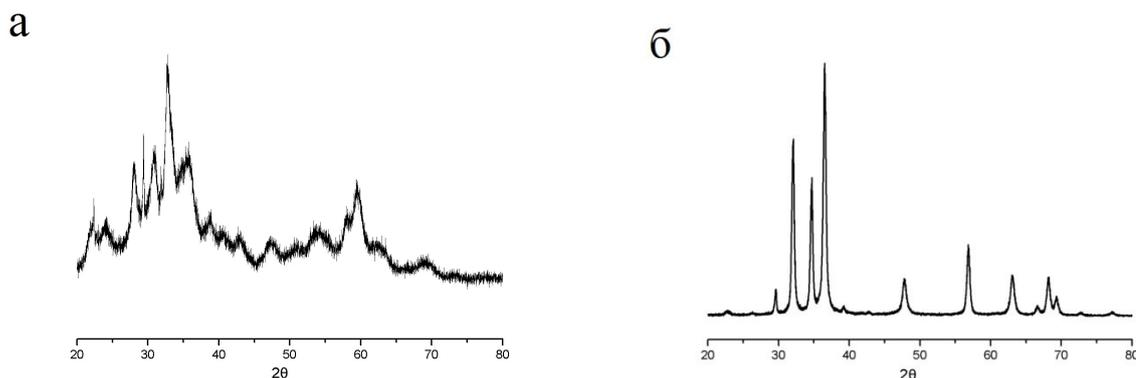


Рис.29 Дифрактограммы порошков, синтезированных при  $300^\circ C$  в течение 2 ч ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (0,5 М) и  $Na_2CO_3$  (0,5 М)): а) без обжига; б) с обжигом

На рис.29 представлены результаты исследования фазового состава образцов: а - образца наночастиц оксида цинка без обжига, б - с обжигом, для этого осадок, полученный в растворах, сушили при  $100^\circ C$  в течение 15 мин и прокаливали при температуре  $300^\circ C$  в течение 2 ч. Результаты РФА показали, что образцы без обжига являются однофазными частицами  $Zn_5(CO_3)_2 \cdot (OH)_6$  и имеют кубическую структуру. После прокаливания фазовый состав частиц меняется, и образуются НЧ ZnO. Анализ дифрактограммы ZnO (рис.31б), показал, что все рефлексы соответствуют рефлексам оксида цинка с гексагональной решеткой (JCPDS 36-1451). После сопоставления пиков с базой данных JCPDS оказалось, что структура наночастиц соответствует структуре стандартного поликристаллического вюрцита ZnO.

### 3.1.2. Получение наночастиц оксида цинка в спиртовых растворах

Дисперсия наночастиц оксида цинка была получена щелочным гидролизом ацетата цинка в изопропиловом спирте. На рис.30-31 представлены СЭМ- и ПЭМ-изображения полученных наночастиц оксида цинка.

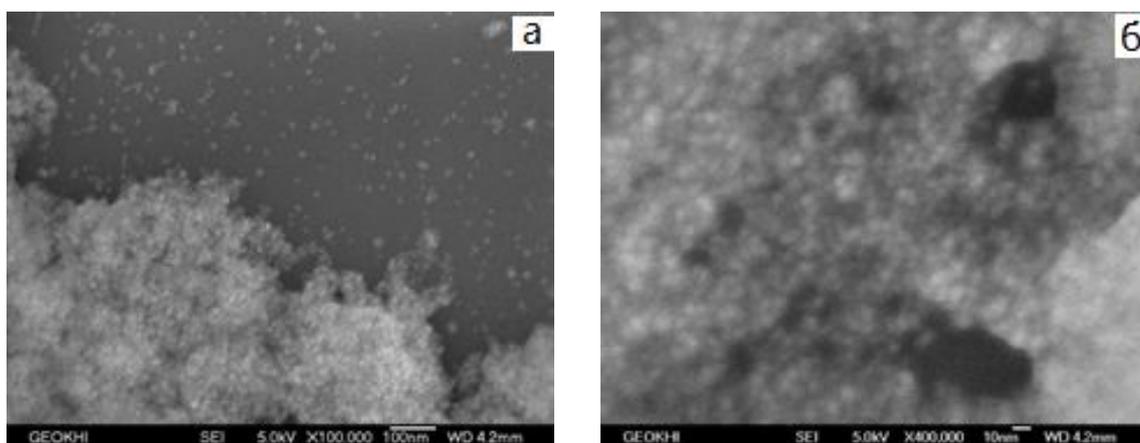
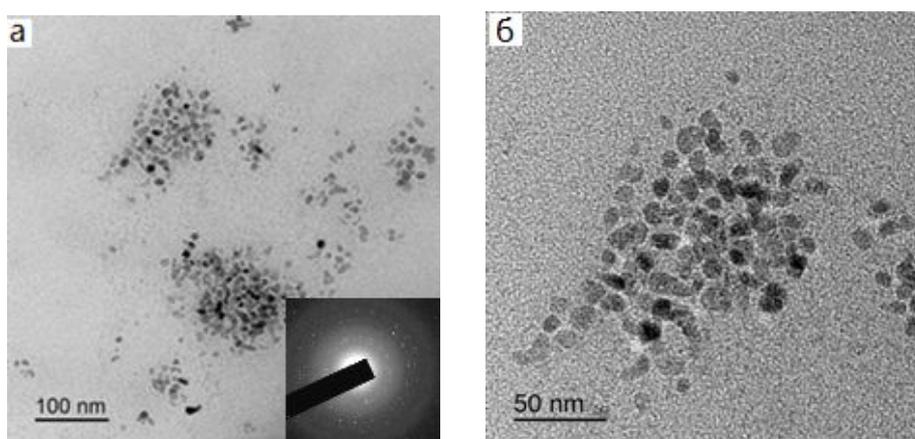


Рис.30 СЭМ-изображения НЧ ZnO, приготовленных в спиртовых растворах

Согласно данным СЭМ (рис.30 а, б) наночастицы ZnO располагаются изолированно друг от друга, имеют сферическую форму и узкое распределение по размерам. Средний размер наночастиц составил 4-5 нм.



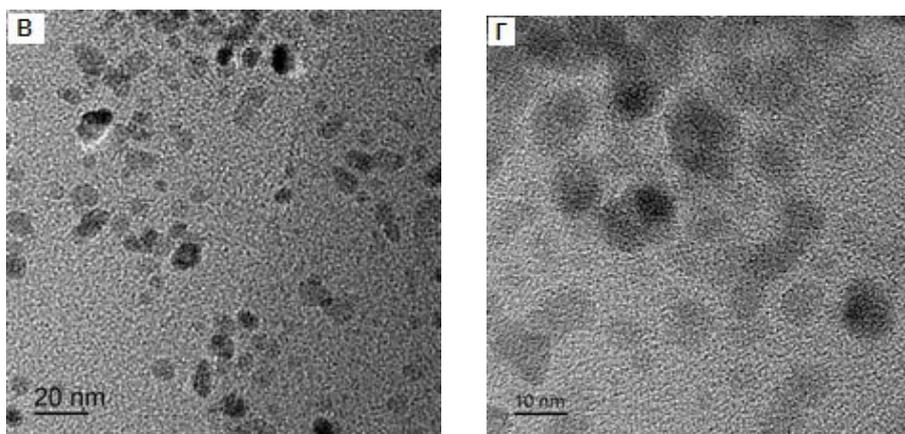


Рис.31 ПЭМ-изображения НЧ ZnO, приготовленных в спиртовых растворах

Как видно из рис.31, используя метод контраста, наночастицы ZnO также располагаются изолированно друг от друга, имеют сферическую форму и узкое распределение по размерам.

Результаты РФА показали, что структура полученных наночастиц оксида цинка сферической формы соответствует структуре стандартного поликристаллического вюрцита ZnO.

### **Вывод из раздела 3.1**

Для получения наночастиц оксида цинка сферической формы с узким распределением по размерам требуются следующие условия:

1. Исходные вещества -  $Zn(CH_3COO)_2$ , NaOH,  $C_3H_8O$ .
2. Температура синтеза -  $65^\circ C$ .
3. Продолжительность синтеза - 2 часа.
4. Концентрация цинксодержащей соли - 0,017 М, концентрация гидроксида натрия - 0,05М.

### **3.2. Получение нано- и микрочастиц оксида цинка стержнеобразной формы<sup>2</sup>**

НЧ оксида цинка стержнеобразной формы были получены при варьировании таких параметров, как температура, концентрация, продолжительность синтеза, а также молярное соотношение и тип прекурсора. Полученные образцы НП ZnO были исследованы методами СЭМ, ПЭМ и РФА. Также были проведены исследования физико-механических и адгезионных свойств образцов, содержащих в качестве добавки НЧ ZnO стержнеобразной формы.

#### **3.2.1. Исследование влияния температуры синтеза на размер и структуру стержней оксида цинка**

В данной серии экспериментов изменяли температуру синтеза в процессе осаждения соли  $Zn(NO_3)_2$  гексаметиленetetраминоом (ГМТА). При гидролизе ГМТА образуются гидроксил-ионы, которые реагируют с ионами цинка с дальнейшим образованием НЧ оксида цинка [290]. Осаждение проводили при следующих температурах: 55°C, 65°C, 75°C, 80°C, 85°C, 90°C, 95°C. Концентрация исходного раствора была постоянной и составляла 0,01М; Синтез проводился в течение трёх часов.

---

2. Авдеева А.В., Цзан С., Мурадова А.Г., Юртов Е.В. Получение наночастиц оксида цинка стержнеобразной формы методом осаждения // Химическая технология. 2014. Т.15. вып.12. С. 723-728.

Результаты показали, что с увеличением температуры синтеза в процессе осаждения средний диаметр НЧ увеличивался от 110 до 210 нм, средняя длина возрастала от 0,8 до 2,5 мкм, увеличивалось и соотношение длины к диаметру  $L / d$  (рис.37). Это можно объяснить тем, что образование кристаллов протекает в случае двух последовательных процессов: нуклеации и роста. При низких температурах синтеза скорость разложения ГМТА на гидроксид ионы низкая, соответственно пересыщение системы гидроксид ионами ( $\text{OH}^-$ ) для последующих процессов нуклеации и роста стержней ZnO недостаточно. Дальнейшее увеличение температуры синтеза способствует повышению уровня пересыщения раствора гидроксид ионами, тем самым ускоряя процесс нуклеации и роста НС.

Температура также оказывала влияние на структуру НЧ ZnO. При температурах 75°C - 85°C образовывались наночастицы ZnO стержнеобразной формы, один конец которых был полым (был использован метод контраста, рис.33), а при температурах выше 85°C - наностержни. При температуре ниже 75°C образуются наночастицы ZnO, имеющие схожее строение с наностержнями, однако этой температуры не достаточно для формирования стержнеобразной структуры.

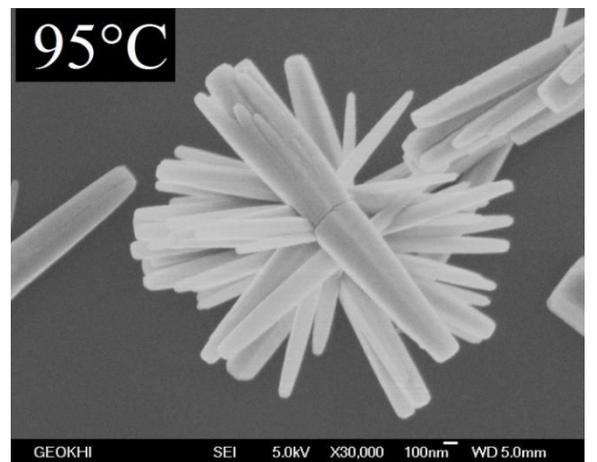
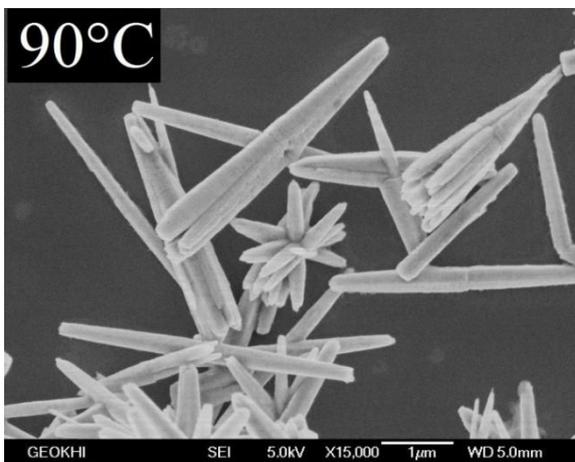
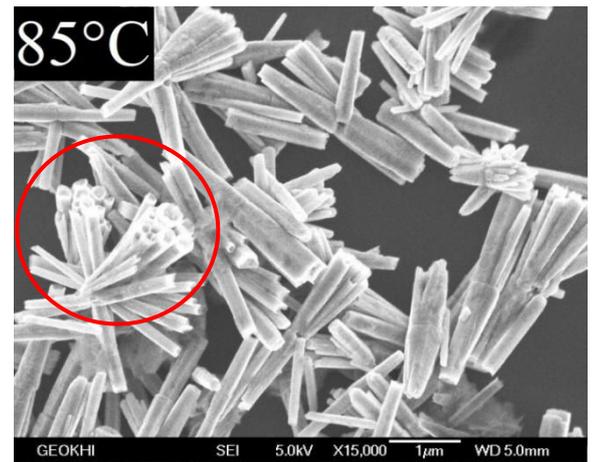
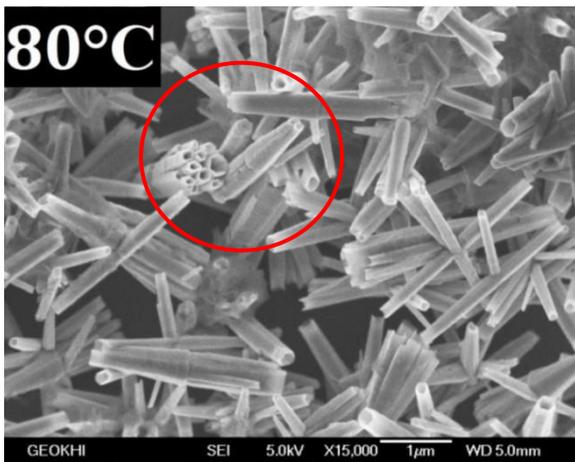
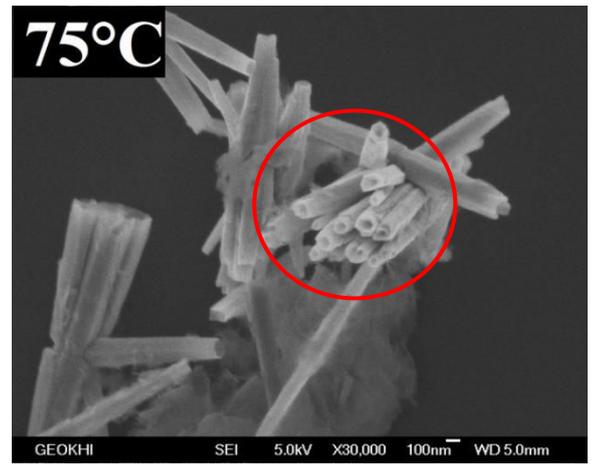
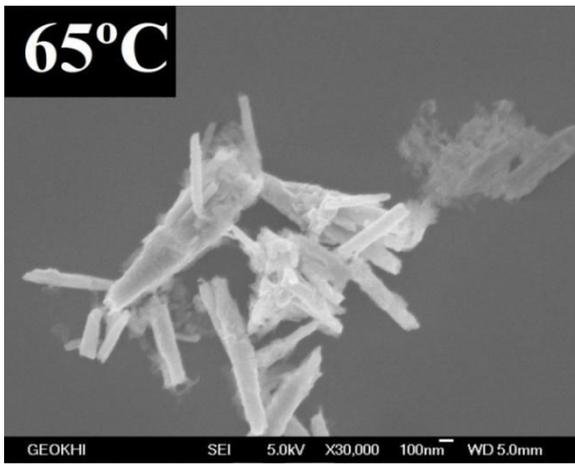


Рис.32 СЭМ-изображения НЧ ZnO, полученных при температурах 65°C - 95 °C

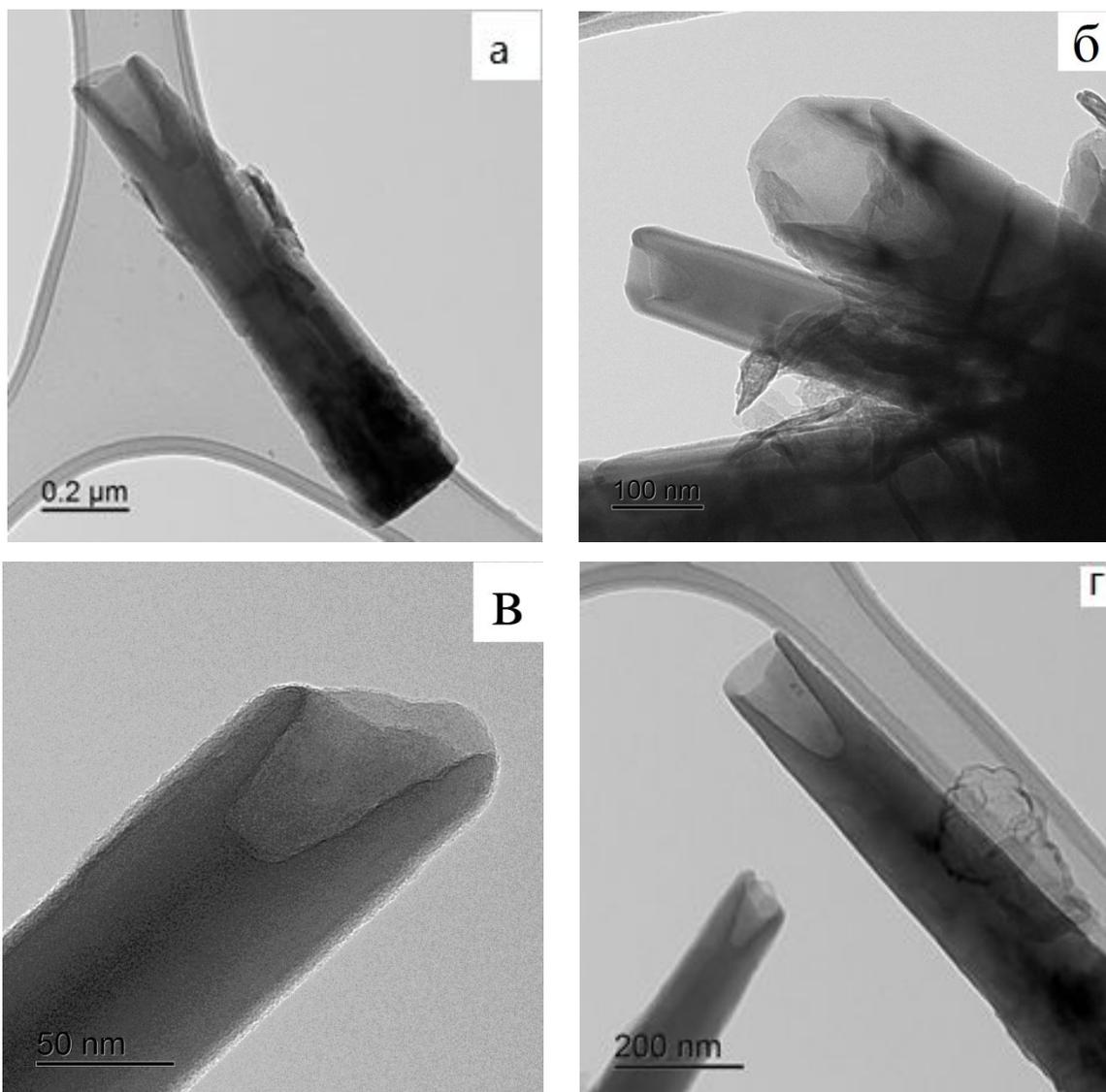


Рис.33 ПЭМ-изображения частиц ZnO, полученных при температуре 80°C

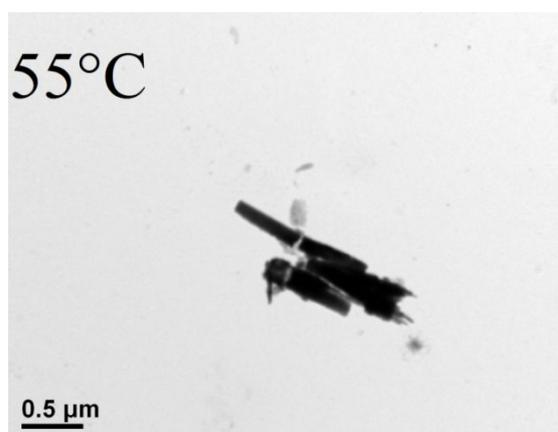


Рис.34 ПЭМ-изображение частиц ZnO, полученных при температуре 55°C

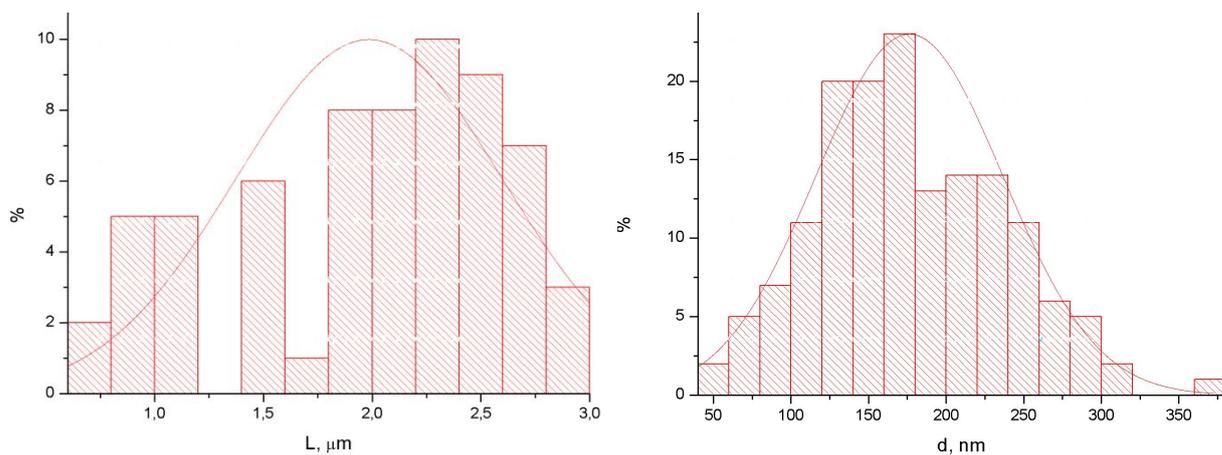


Рис.35 Гистограммы распределения частиц ZnO, полученных при температуре 80°C, по длине и диаметру

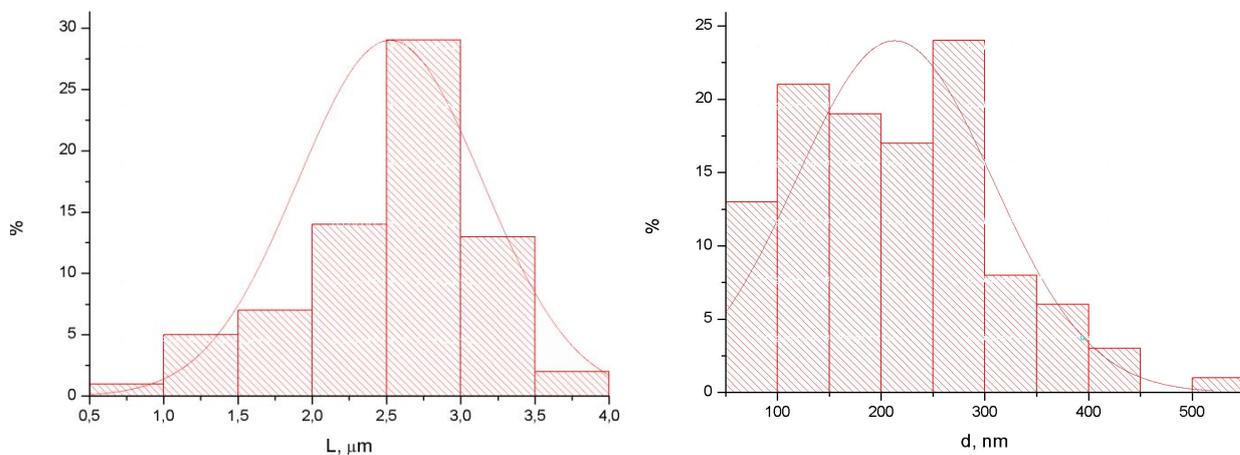


Рис.36 Гистограммы распределения частиц ZnO, полученных при температуре 95°C по длине и диаметру

В таблице 2 представлены распределения частиц ZnO стержнеобразной формы, полученных при различных температурах, по длине и диаметру.

Распределения частиц ZnO стержнеобразной формы, полученных при различных температурах, по диаметру и длине

Температура среды, °С	Диаметр d, нм	Длина L, мкм
65	110±50	0,8±0,3
75	150±60	1,6±0,4
80	180±60	2,0±0,6
85	180±70	2,0±0,6
90	190±75	2,4±0,7
95	210±90	2,5±0,6

На рис. 37 представлена зависимость длины и диаметра частиц ZnO от температуры, а также зависимость отношения длины (L) к диаметру (d). Таким образом, в течение трёх часов синтеза с увеличением температуры от 55°С до 95°С увеличились как длина, диаметр, так и отношение  $L / d$  полученных стержней.

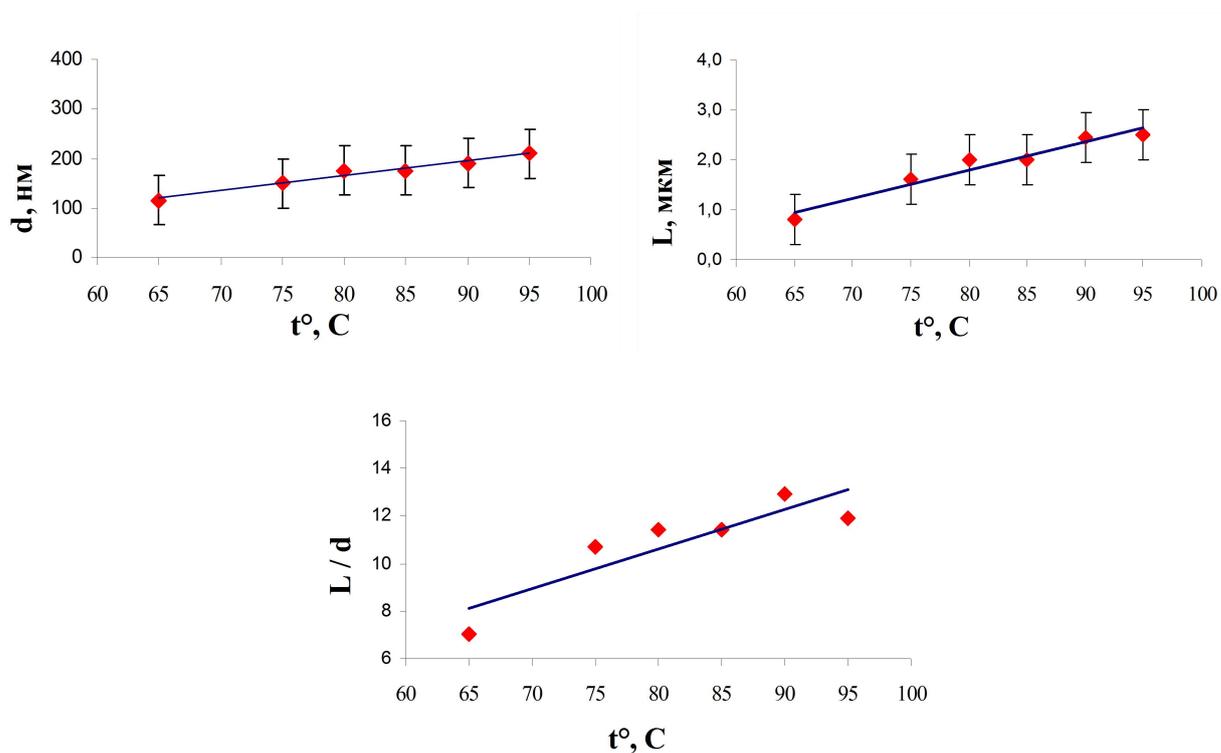


Рис.37 Графики зависимости длины (L), диаметра (d) и соотношения  $L / d$  частиц ZnO от температуры синтеза

Установлено, что чем выше температура, тем меньше времени необходимо для того, чтобы достичь максимальной длины стержня. Было отмечено, что формирование частиц ZnO является кинетически контролируемым процессом. Конечный размер и морфология наноструктур определяются конкуренцией между адсорбцией и десорбцией молекул-предшественников, другими словами, между ростом кристаллов и процессом растворения [197, 291]. В работе [292] было отмечено, что темпы роста вдоль направления [001] происходят в два раза быстрее, чем по другим направлениям. Как видно из таблицы 2, полученные стержни ZnO имеют соотношение сторон не менее 8.

На рис.38 представлена дифрактограмма образцов порошков ZnO, полученных при температуре синтеза 55°C. Результаты РФА показали, что происходит преимущественное образование одной кристаллической фазы ZnO со структурой гексагонального вюрцита. Интенсивность рефлексов (31.80;

34.45; 36.28) подтверждают наличие ZnO (база данных PDF-2, №00-036-1451), а рефлексы (33.40; 59.54) указывают на наличие примесей реакции, таких как  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (00-035-0845) и  $\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (00-038-0538).

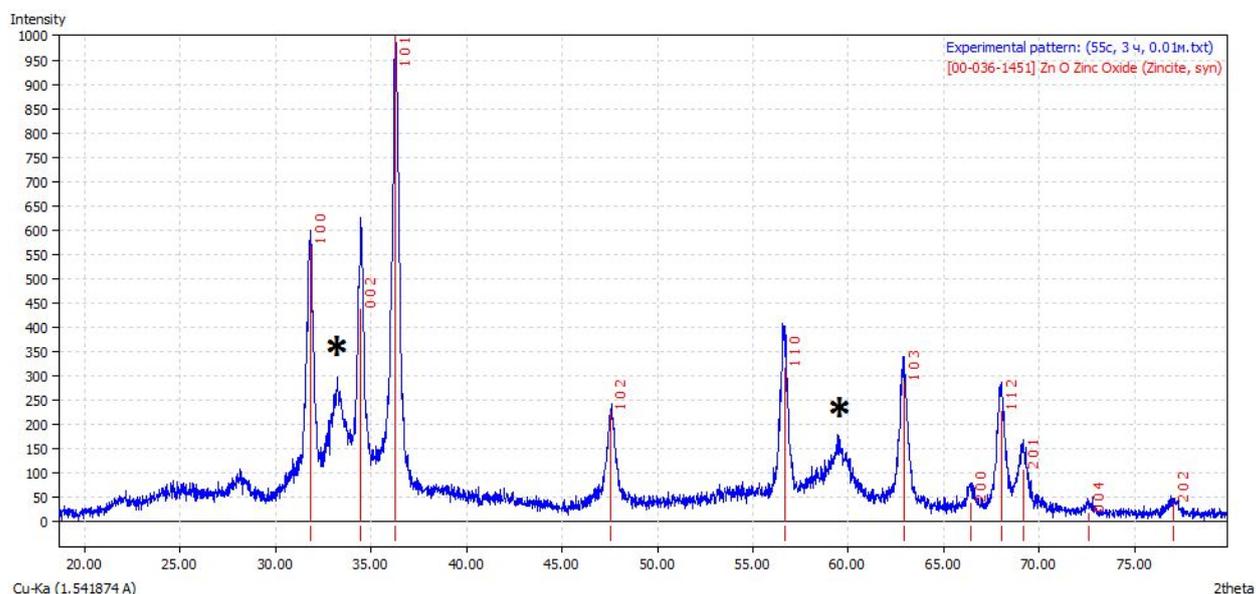


Рис.38 Дифрактограмма порошков ZnO, полученных при температуре 55°C в течение трёх часов (\* - пики примесей  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

На рис.39 представлены дифрактограммы образцов порошков ZnO, полученных при температурах 65-95°C. Результаты РФА показали, что происходит преимущественное образование одной кристаллической фазы ZnO со структурой вюрцита.

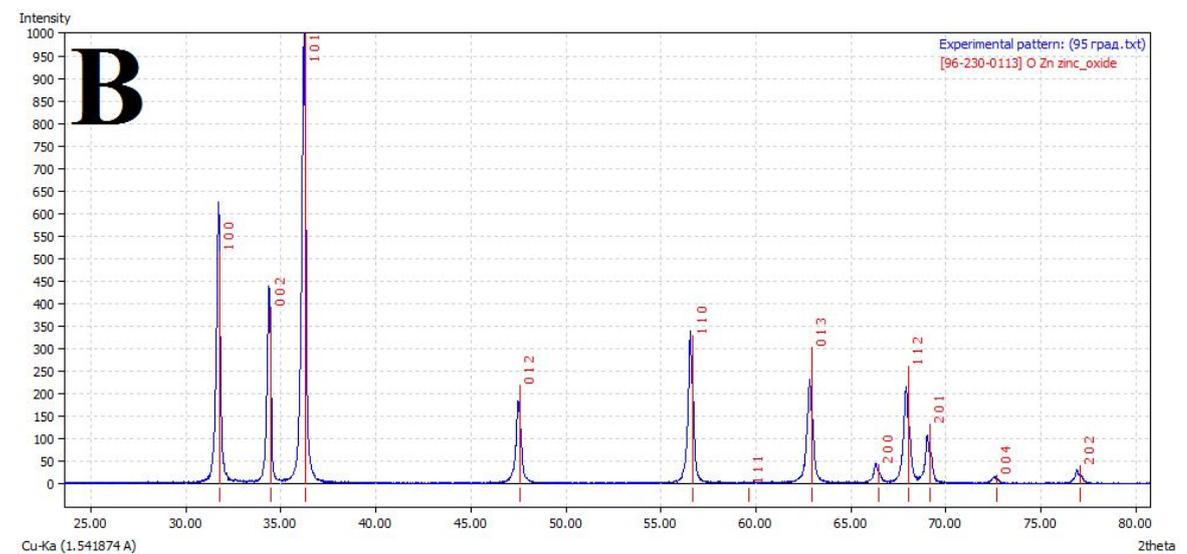
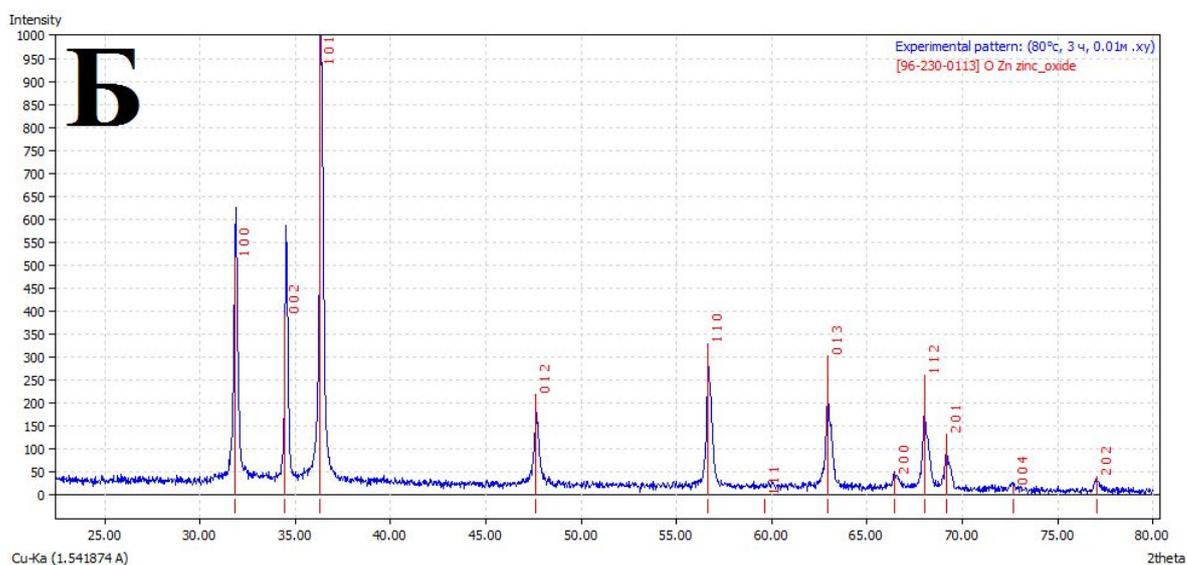
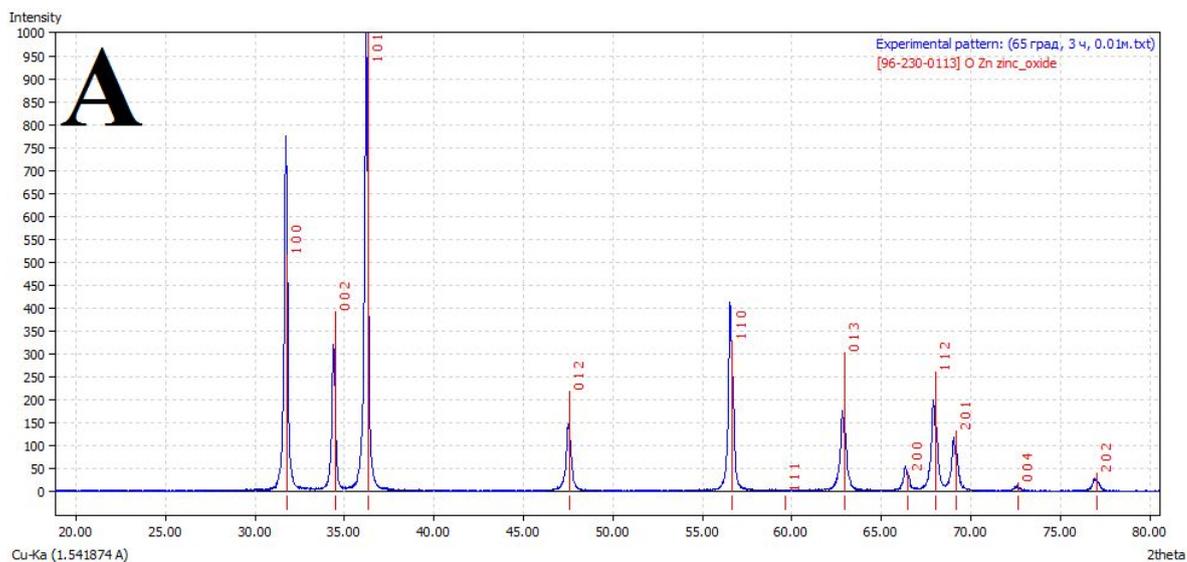
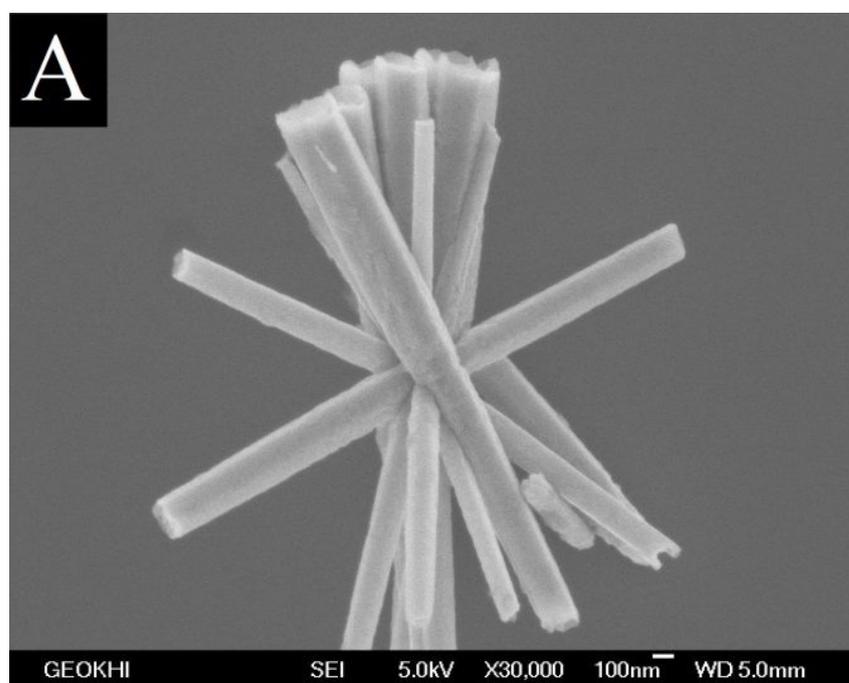


Рис.39 Дифрактограммы порошков ZnO, полученных в течение трёх часов при температурах: а) 65°, б) 80°, в) 95°C

### 3.2.2. Исследование влияния концентрации исходных реагентов на размер и структуру стержней оксида цинка

В данной серии эксперименты проводили при изменении концентрации  $Zn(NO_3)_2$  и ГМТА при неизменном соотношении 1:1 в интервале температур от  $80^\circ C$  до  $90^\circ C$  при продолжительности синтеза 3 часа. Использовались следующие молярные концентрации: 0,01М, 0,02М, 0,03М, 0,045М.

На рис. 40 представлены СЭМ - изображения частиц  $ZnO$  с концентрациями прекурсора 0,01М и 0,045М соответственно, полученных при температуре  $85^\circ C$ .



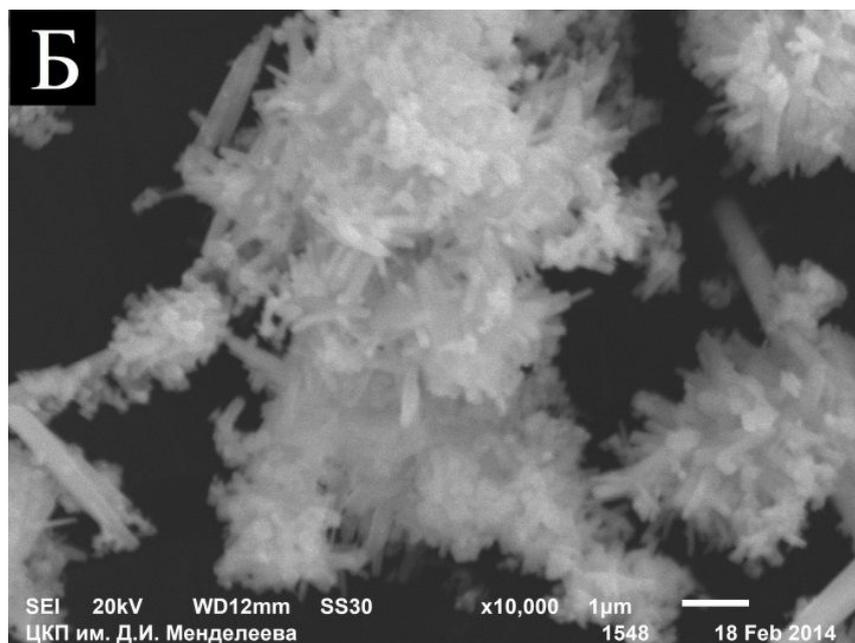


Рис.40 СЭМ-изображения частиц ZnO, полученных при температуре 85°C, при концентрациях Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: а) 0.01M; б) 0.045M

Интересно отметить, что при низкой концентрации Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0,01M) были получены частицы стержнеобразной формы. Было также отмечено, что увеличение концентрации исходных реагентов приводит к образованию частиц, как стержнеобразной формы, так и иглообразной, и произвольной форм.

На рис.41 представлены дифрактограммы образцов НП ZnO, полученных при изменении концентрации 0.01M - 0.045M при температуре 85°C. Результаты РФА показали, что происходит преимущественное образование одной кристаллической фазы ZnO со структурой вюрцита.

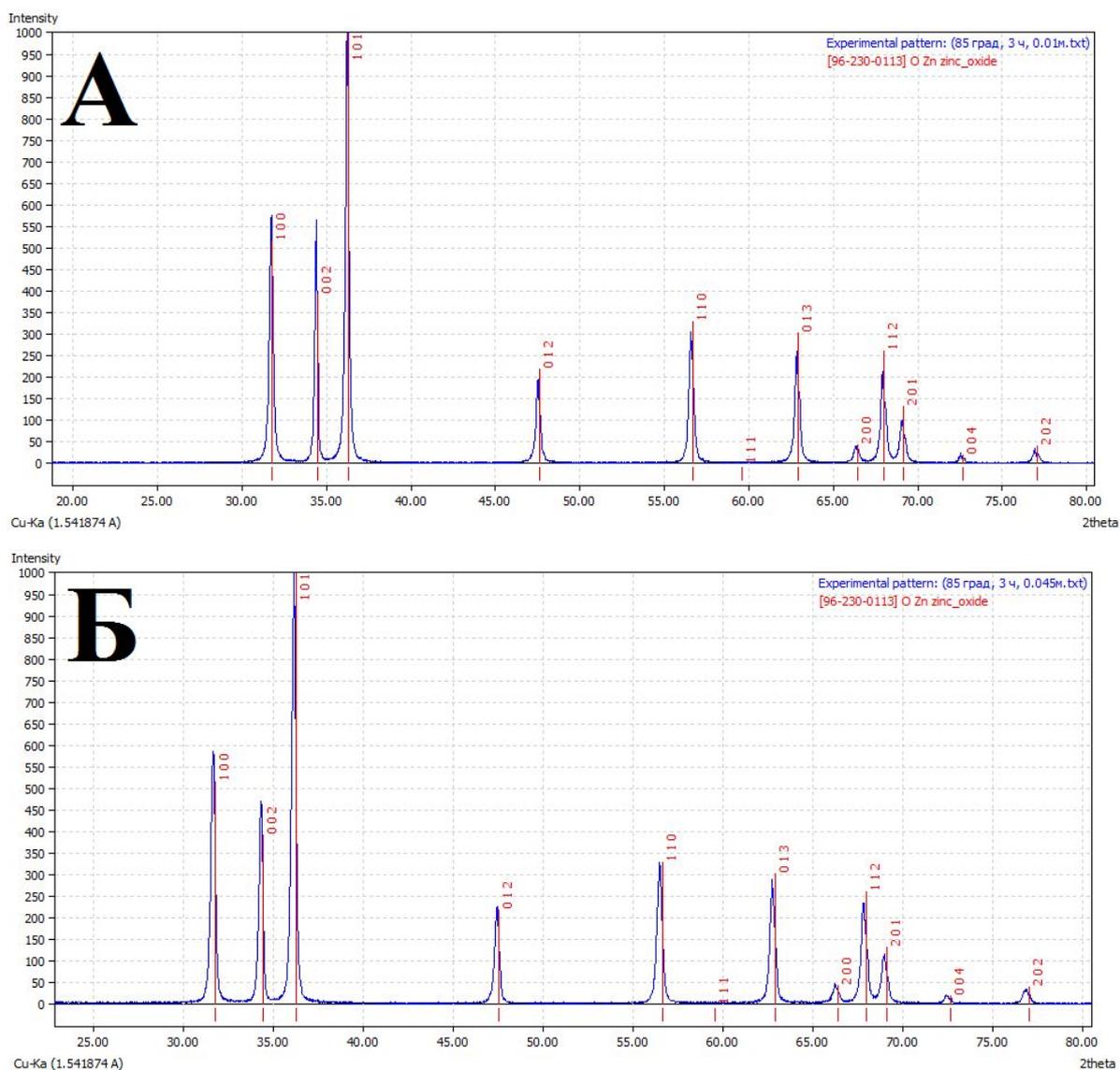
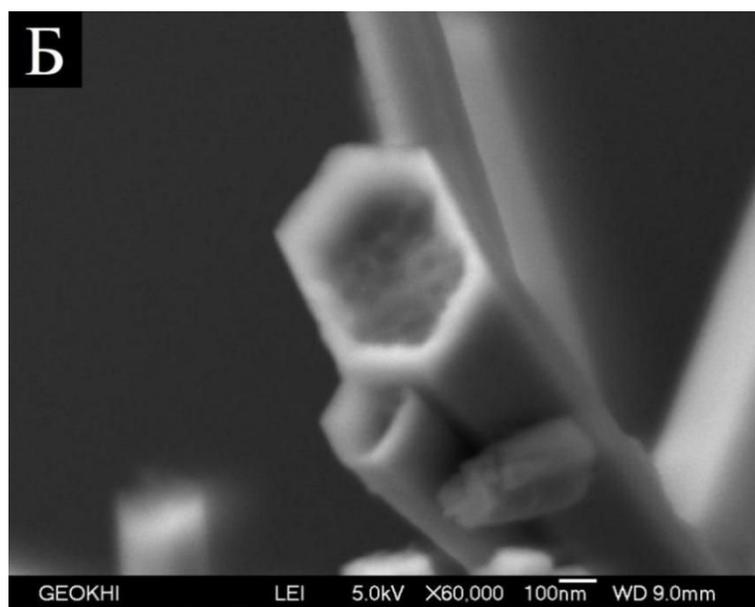
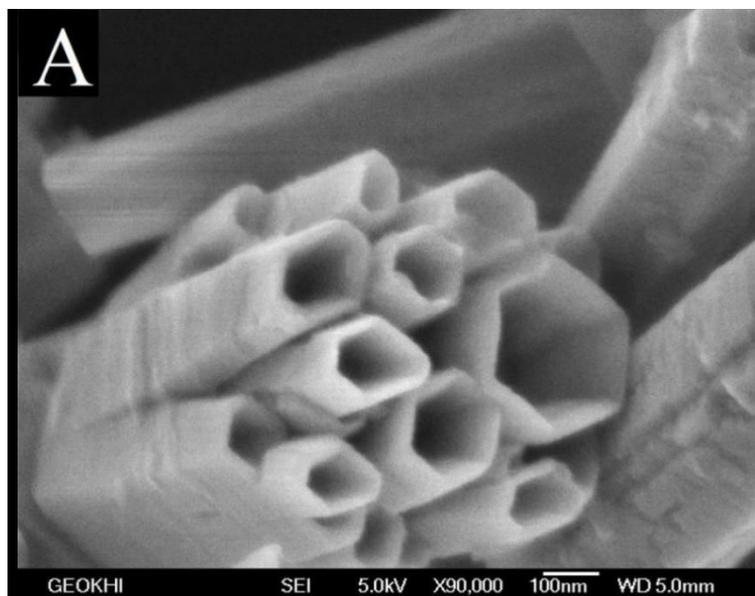


Рис.41 Дифрактограммы порошков ZnO, полученных при температуре 85°C в течение трёх часов при концентрации прекурсоров: а) 0,01М; б) 0,045М

### 3.2.3. Исследование влияния продолжительности синтеза на размер и структуру стержней оксида цинка

Данную серию экспериментов проводили в интервале температур 80 - 95°C при изменении продолжительности синтеза от 3 до 24 часов (времени термостатирования). Концентрация исходных растворов  $Zn(NO_3)_2$  и ГМТА составляла 0,01М.

На рис.42 представлены СЭМ - изображения стержней ZnO, по крайней мере один конец которых является полым, в зависимости от продолжительности синтеза (3; 6; 12; 24 часа) при температуре 80 °С.



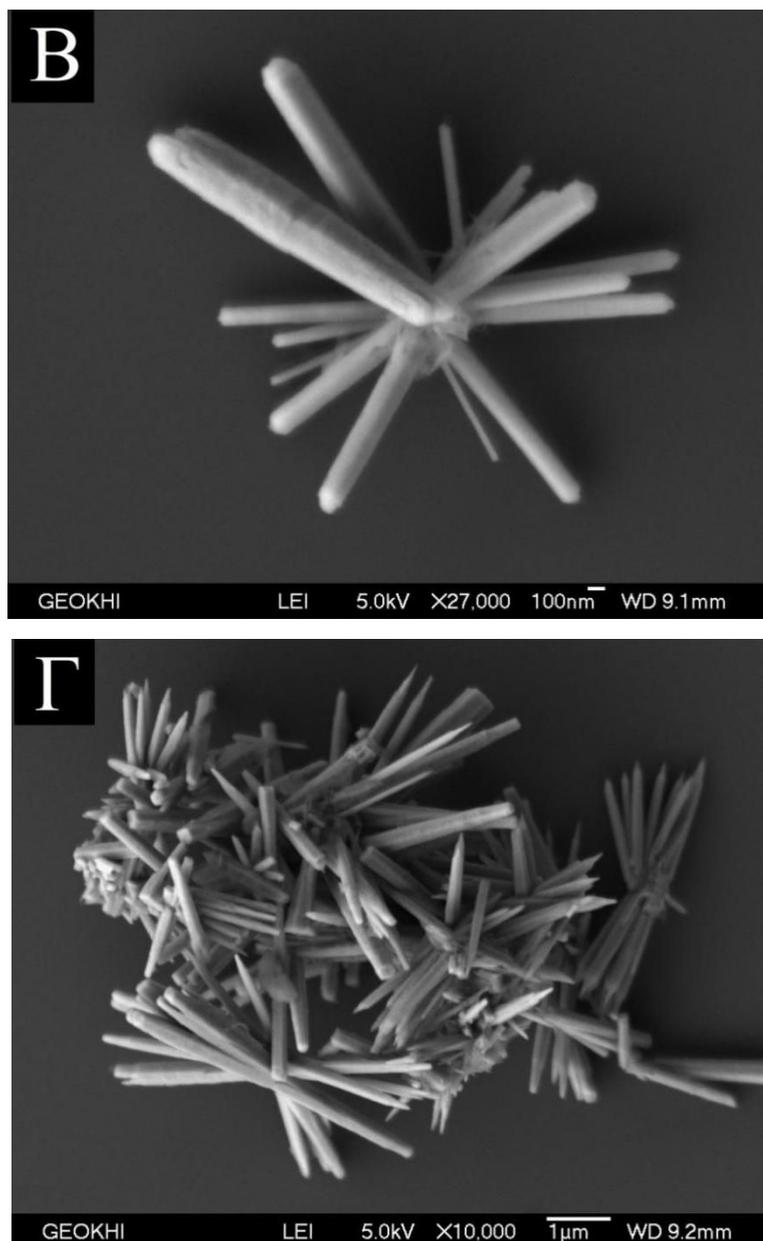


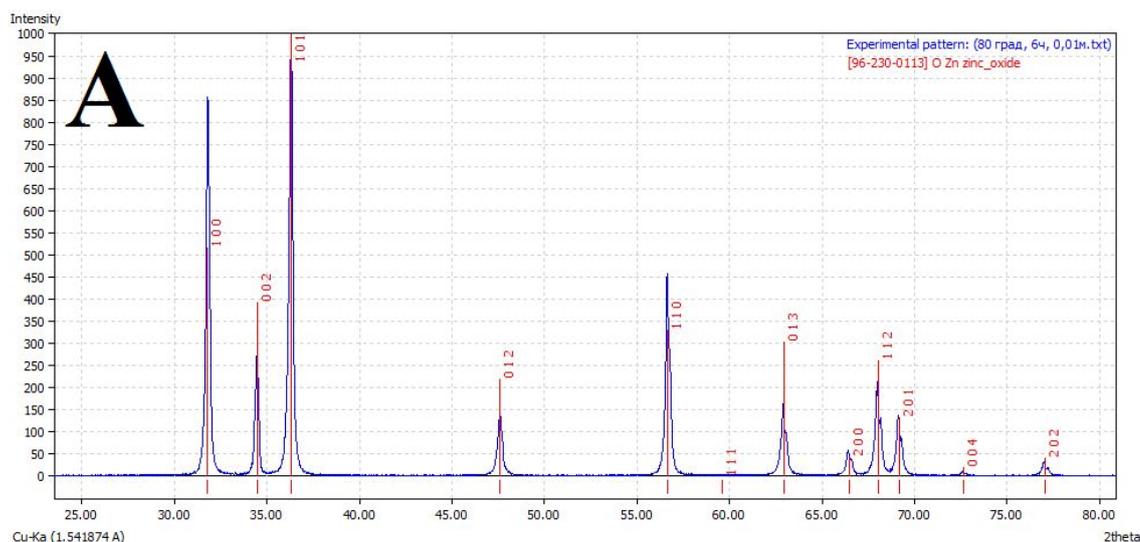
Рис.42 СЭМ-изображения частиц ZnO, полученных при температуре 80°C при изменении продолжительности синтеза:

а) 3 часа; б) 6 часов; в) 12 часов; г) 24 часа

Было показано, что изменение продолжительности синтеза от 3 до 24 часов оказывало влияние на структуру частиц стержнеобразной формы. Было отмечено, что при времени синтеза до 6 часов образовывались стержни, по крайней мере один конец которых являлся полым, как показано на рис.42, а свыше 6 часов преимущественно образовывались сплошные стержни (рис.42).

Предполагается, что это связано с заполнением нанотрубок. Первым делом образуется так называемая «оболочка» стержней, так как относительная скорость роста вдоль направления  $[0001]$  оказывается в два раза быстрее по сравнению с другими направлениями роста наночастиц, происходит быстрый анизотропный рост стержней. Затем происходит заполнение трубки. Средний размер стержней ZnO составил  $190 \pm 60$  нм в диаметре и  $2,5 \pm 0,6$  мкм длине. При 24-часовом синтезе наблюдалось «спекание» частиц стержнеобразной формы, образуя тем самым агломераты.

На рис.43 представлены дифрактограммы образцов ZnO, полученных при изменении продолжительности синтеза. Результаты РФА показали, что происходит преимущественное образование одной кристаллической фазы ZnO со структурой вюрцита.



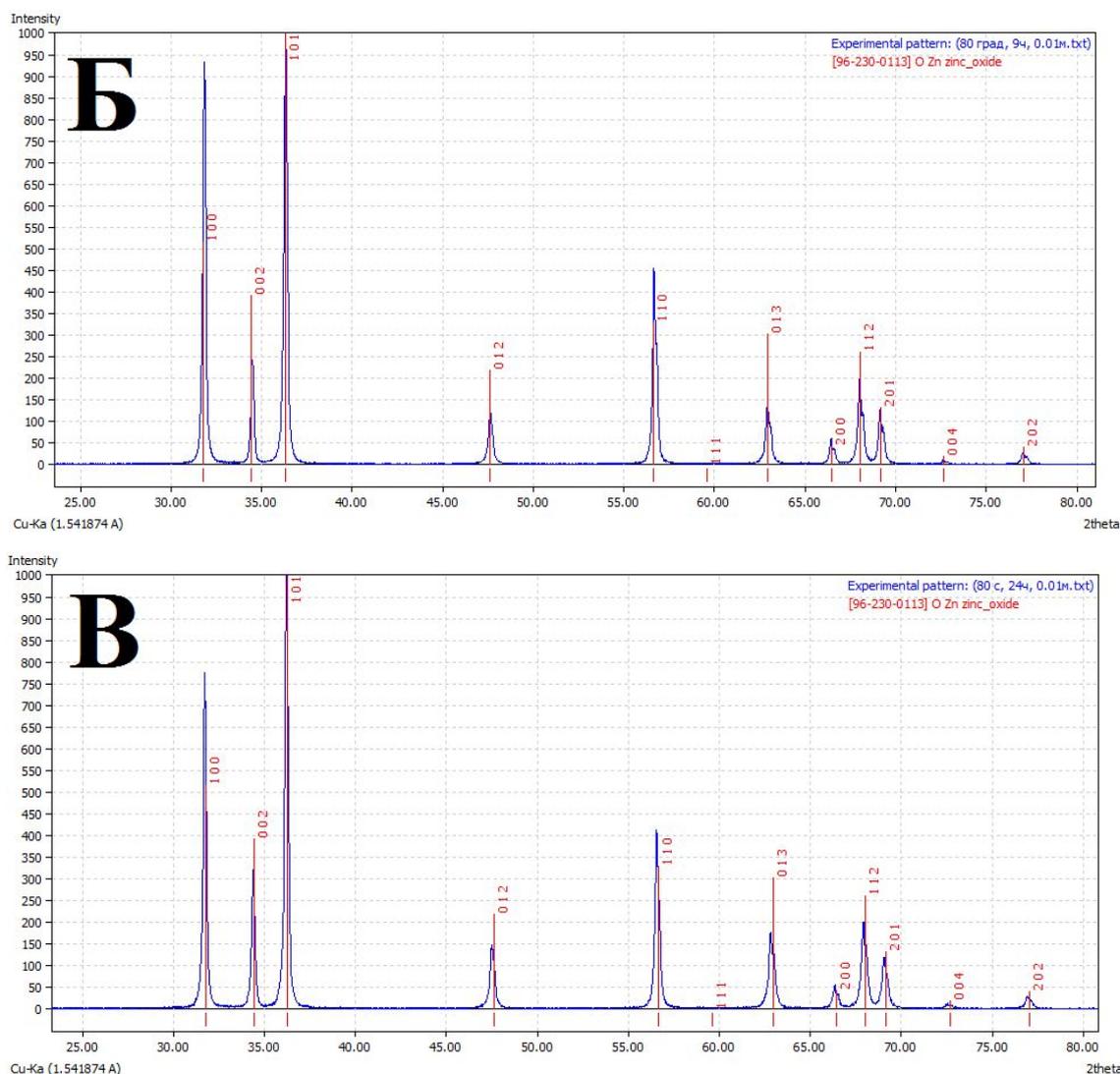
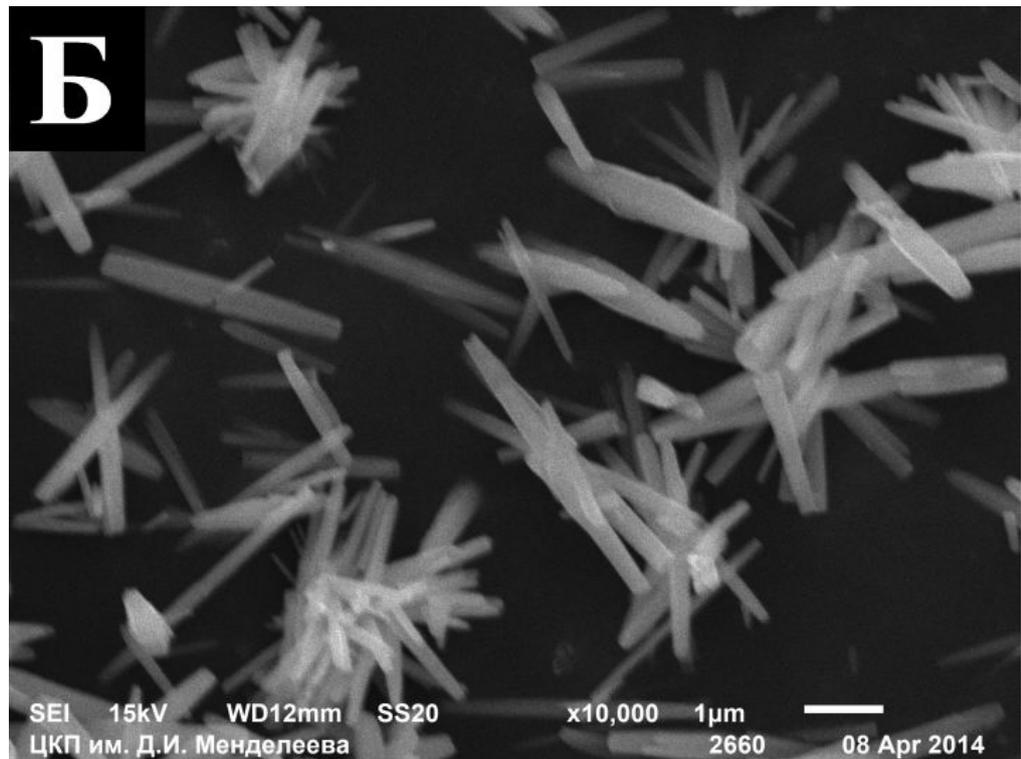
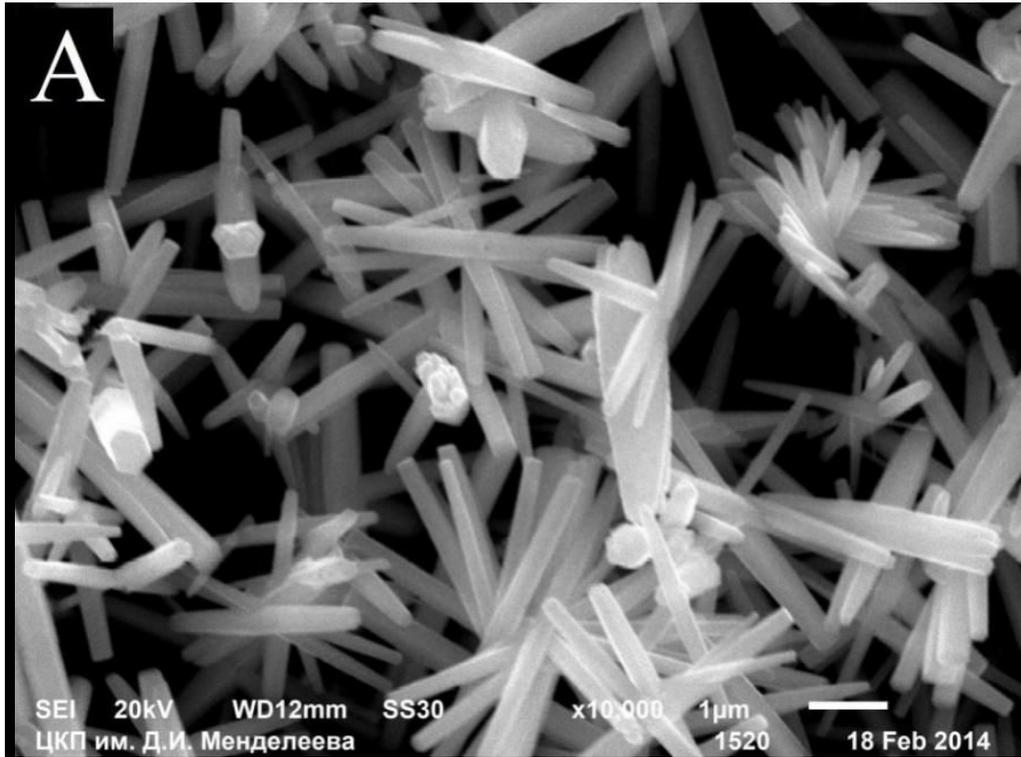


Рис.43 Дифрактограммы порошков ZnO, полученных при температуре 80°C при различной продолжительности синтеза: а) 6 часов; б) 9 часов; в) 24 часа

### 3.2.4. Исследование влияния изменений соотношения исходных веществ на размер и структуру стержней оксида цинка

Для исследования влияния соотношения прекурсоров на размер и структуру частиц ZnO были приготовлены водные растворы  $Zn(NO_3)_2$  и ГМТА в различных соотношениях  $Zn^{2+}/$  ГМТА - 1:1, 1:2, 1:3, 2:1. Синтезы были проведены при температурах 80 - 90°C в течение трёх часов. На рис.44 представлены СЭМ-изображения образцов частиц ZnO.



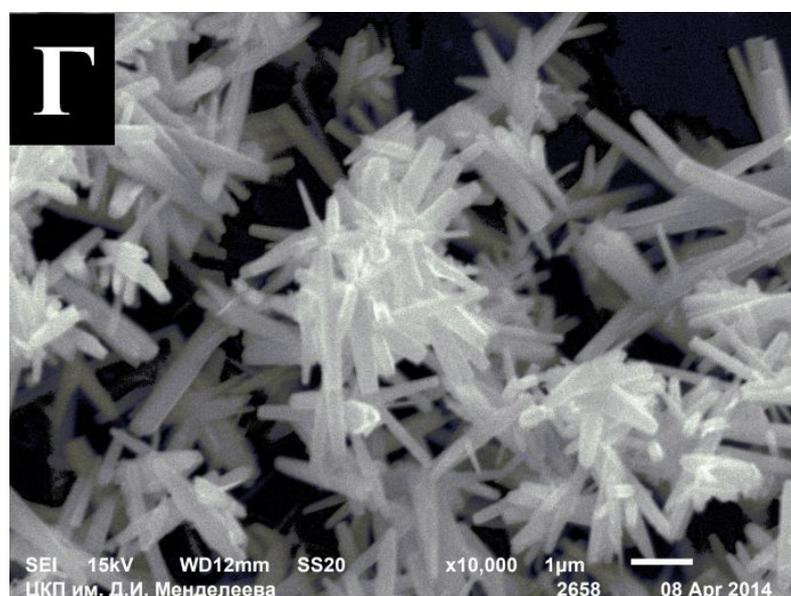
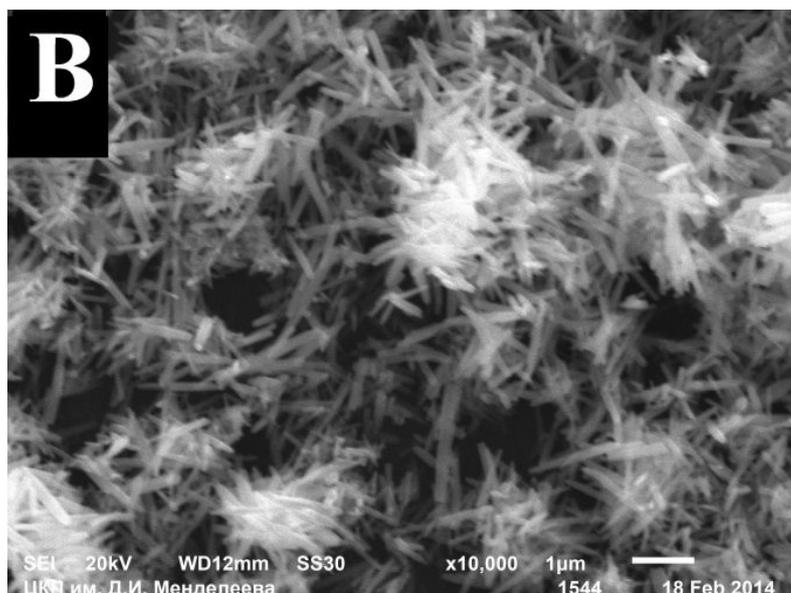
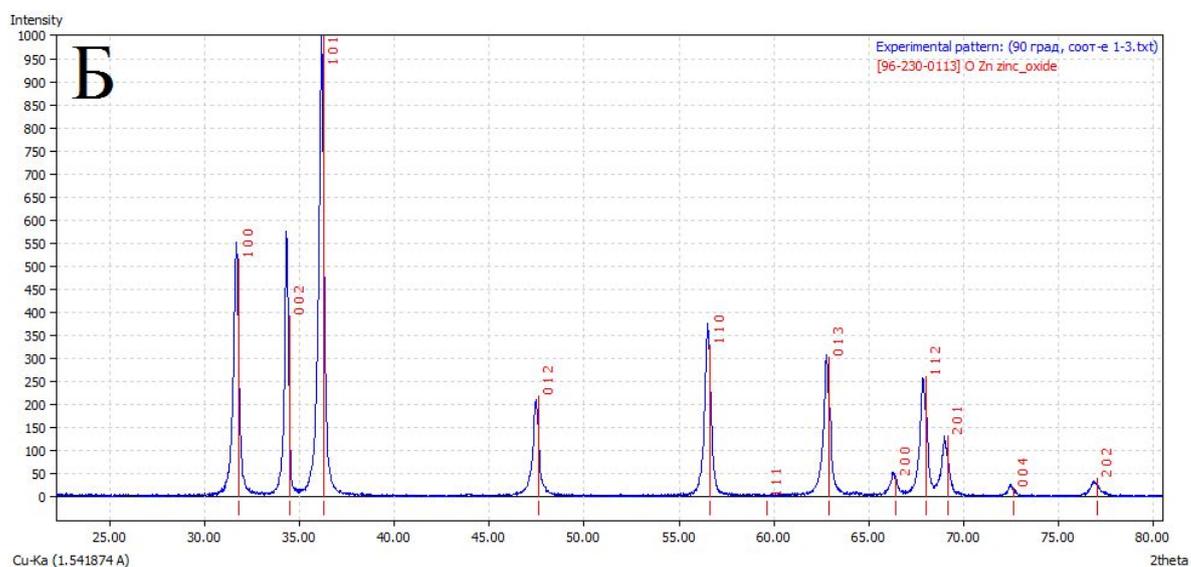
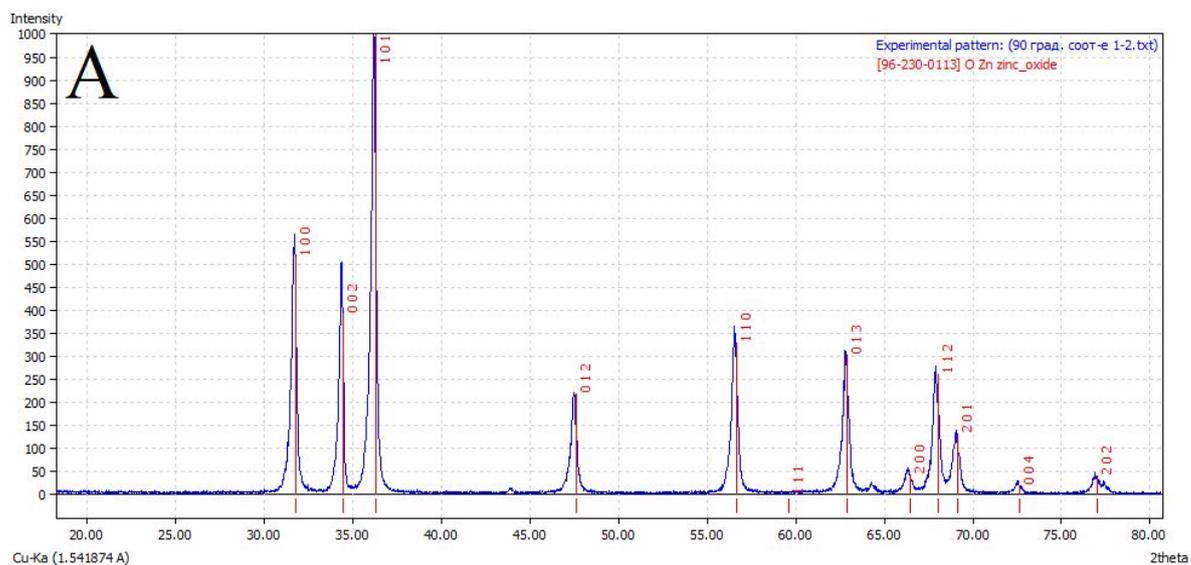


Рис.44 СЭМ-изображения частиц ZnO, полученных при температуре 90°C при изменении соотношений Zn<sup>2+</sup>/ГМТА: а) 1:1, б) 1:2, в) 1:3, г) 2:1

Было отмечено, что изменение соотношения Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> к ГМТА оказывало влияние на размер и распределение частиц по размерам. Было установлено, что соотношение Zn<sup>2+</sup> / ГМТА 1:1 является оптимальным для получения частиц ZnO с относительно небольшим размером. Увеличение соотношения приводит к увеличению частиц среднего диаметра от 190 нм (Zn<sup>2+</sup> / ГМТА 1:1) до 220 нм (Zn<sup>2+</sup> / ГМТА 1:2). Было также отмечено, что при соотношении Zn<sup>2+</sup> / ГМТА 1:3

образуются агрегаты стержней, а при соотношении  $Zn^{2+}$  / ГМТА 2:1 средний размер составлял 240 нм.

Результаты РФА показали, что происходит преимущественное образование одной кристаллической фазы ZnO со структурой вюрцита (рис.45).



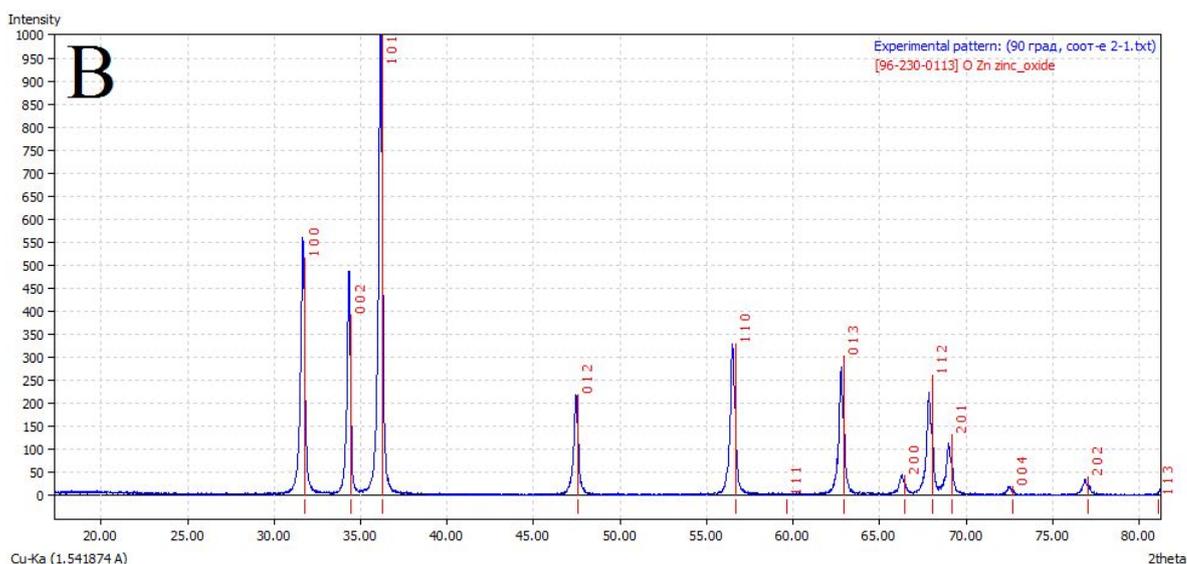


Рис.45 Дифрактограммы частиц ZnO, полученных при температуре 90°C при изменении соотношения Zn<sup>2+</sup>/ГМТА: а) 1:2, б) 1:3, в) 2:1

### 3.2.5. Исследование влияния типа прекурсора на размер и структуру частиц оксида цинка стержнеобразной формы

Для того чтобы определить, как различные прекурсоры цинка влияли на формирование частиц ZnO, в качестве прекурсоров были использованы Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> и ZnSO<sub>4</sub>. В качестве осадителя использовали ГМТА. Концентрация исходных прекурсоров и их соотношение составляло 0,01М и 1:1 соответственно. Синтез был проведен при температуре 85°C в течение трёх часов. На рис.46-47 представлены СЭМ-изображения образцов частиц ZnO и гистограммы распределения.

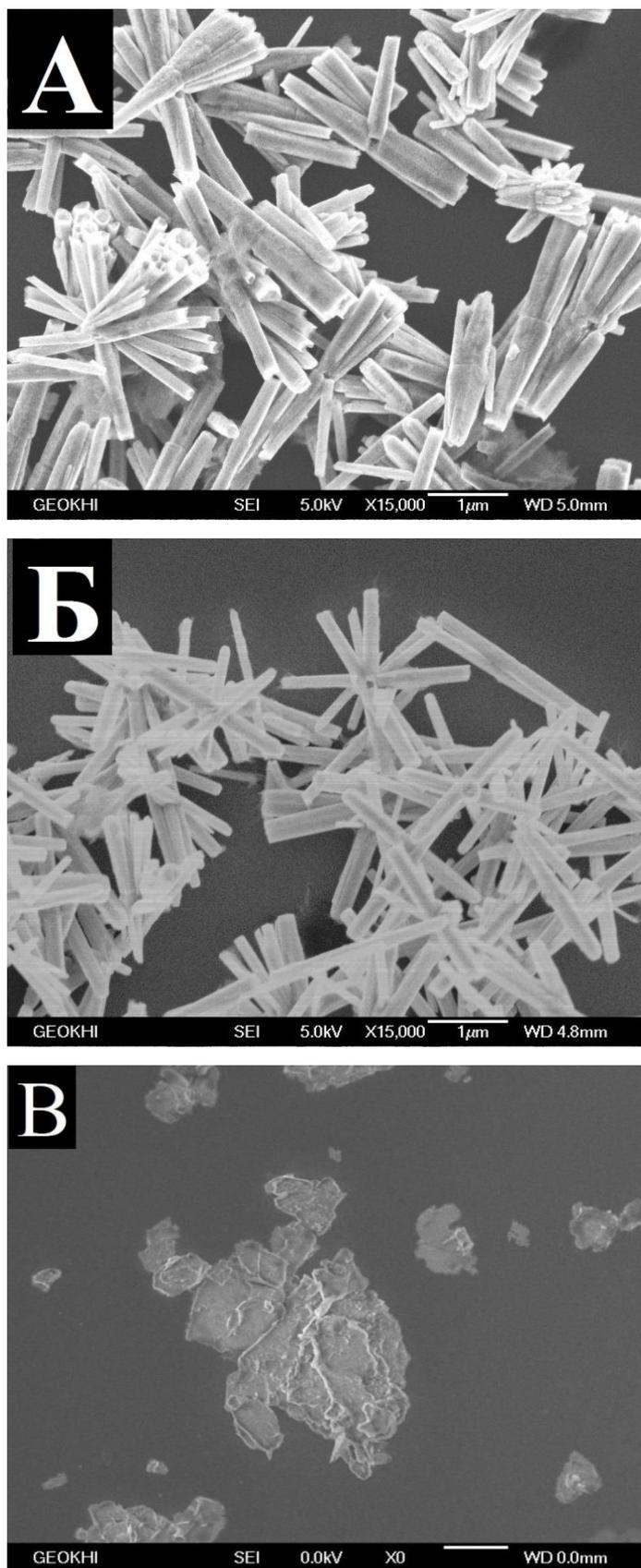


Рис.46 СЭМ-изображения частиц ZnO, полученных при изменении типа прекурсора  $Zn^{2+}$ : а)  $Zn(NO_3)_2$ ; б)  $ZnCl_2$ ; в)  $ZnSO_4$

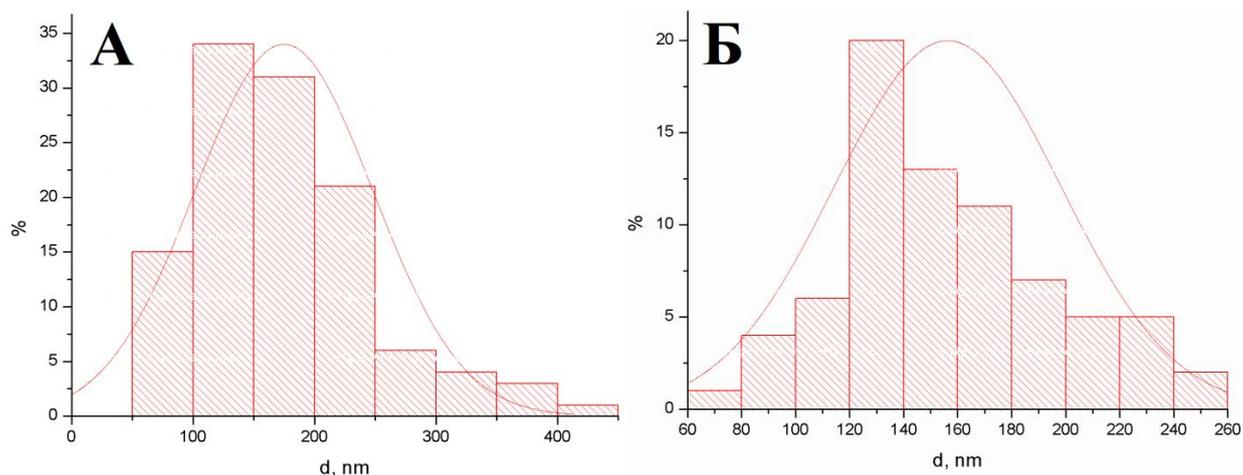


Рис.47 Гистограммы распределения частиц ZnO по диаметрам:

а) Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; б) ZnCl<sub>2</sub>

Было отмечено, что при использовании сульфата цинка были получены пластины аморфной структуры, а при использовании хлорида и нитрата цинка - стержни ZnO. Было показано, что средняя длина стержней в обоих случаях составила  $2 \pm 0,5$  мкм, средний диаметр при использовании ZnCl<sub>2</sub>, в качестве прекурсора, составил  $160 \pm 40$  нм, а при использовании Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в качестве прекурсора -  $180 \pm 60$  нм. В целом, стержни ZnO могут быть получены при использовании различных видов солей цинка. Единственное отличие состоит в том, что различные типы ионов незначительно влияют на морфологию полученных стержней ZnO.

Результаты РФА показали, что изменение состава цинксодержащих прекурсоров с Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> на ZnCl<sub>2</sub>, при условии формирования стержней, не влияет на структуру и состав образующихся стержней оксида цинка. Происходит преимущественное образование одной кристаллической фазы ZnO со структурой вюрцита (рис.48).

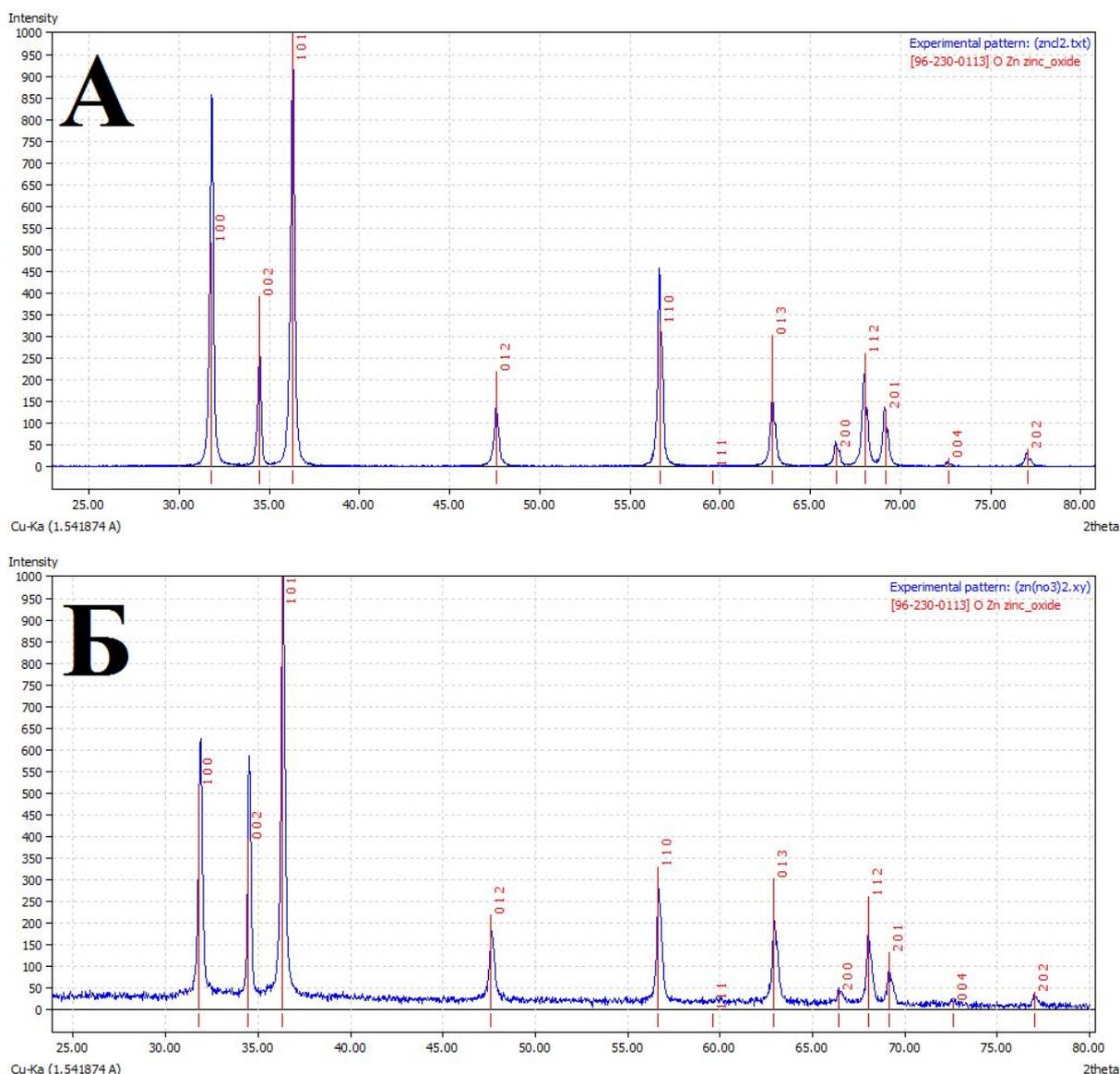


Рис.48 Дифрактограммы частиц ZnO, полученных с использованием различных солей цинка: а) ZnCl<sub>2</sub>, б) Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

### **Вывод из раздела 3.2**

Для получения нано- и микрочастиц оксида цинка стержнеобразной формы с узким распределением по размерам предпочтительны следующие условия:

1. Исходные цинксодержащие вещества - ZnCl<sub>2</sub> или Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Средняя длина стержней в обоих случаях составила 2,0±0,5 мкм, средний диаметр при использовании ZnCl<sub>2</sub> составил 160±40 нм, при использовании Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> -

180±60 нм. Использование нитрата цинка в качестве прекурсора является выгодным с экономической точки зрения;

2. Синтез частиц в интервале температур 75°-95°С;

3. Продолжительность синтеза - 3 часа;

4. Концентрации цинксодержащей соли и ГМТА - 0,01М, при соотношении 1:1.

### **3.3. Получение частиц оксида цинка в форме цветков**

Нано- и микрочастицы ZnO в форме цветков были получены при варьировании таких параметров, как температура, концентрация, порядок смешения реагентов и тип прекурсора. Полученные нано- и микрочастицы были исследованы методами СЭМ, РФА, а также были проведены исследования физико-механических и адгезионных свойств образцов, содержащих в качестве добавок наноструктуры ZnO в форме цветков.

#### **3.3.1. Исследование влияния концентрации осадителя NaOH на форму и размер частиц оксида цинка**

В данной серии опытов изменяли концентрацию осадителя NaOH. В качестве прекурсора был использован ZnSO<sub>4</sub>. Значение pH раствора равно ~ 12-13.

На рис. 49-51 представлены СЭМ-изображения нано- и микрочастиц ZnO, полученных в конечном растворе при концентрации NaOH в интервале от 0,125 М до 2 М. На рис.49 показано, что образовывались агрегаты произвольной формы.

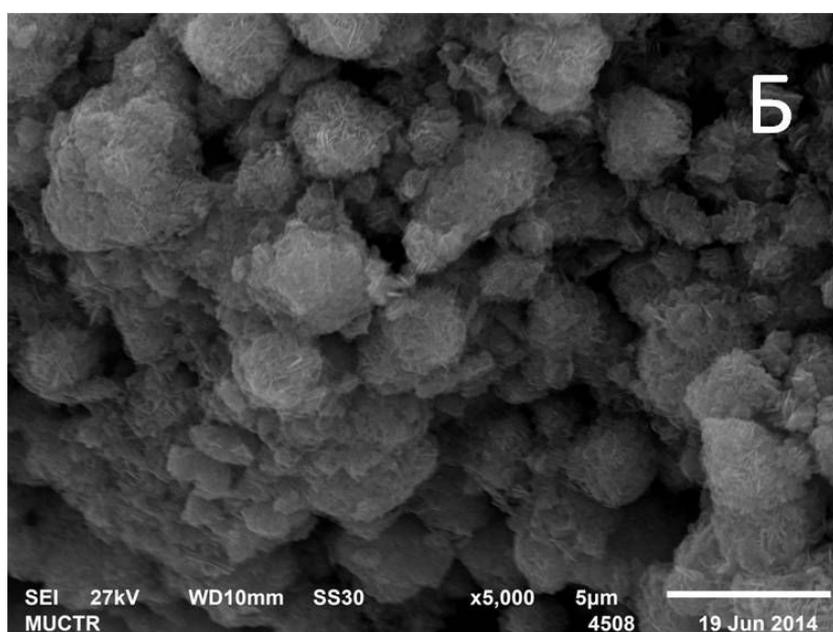
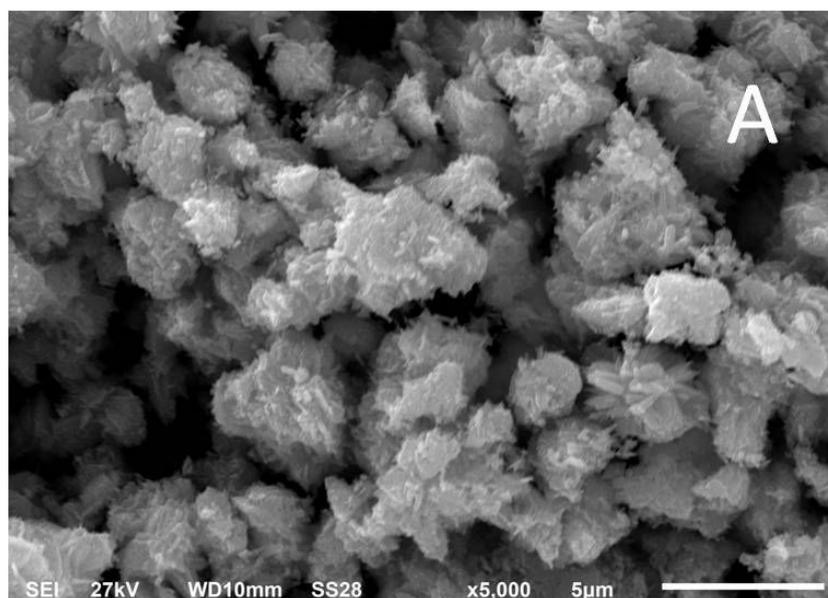


Рис.49 СЭМ-изображения частиц ZnO, полученных при концентрации NaOH в конечном растворе: А) 0,36 М; Б) 0,72 М

На рис.50 представлены СЭМ-изображения частиц ZnO, полученных при концентрации NaOH в конечном растворе 0,125-0,5 М.

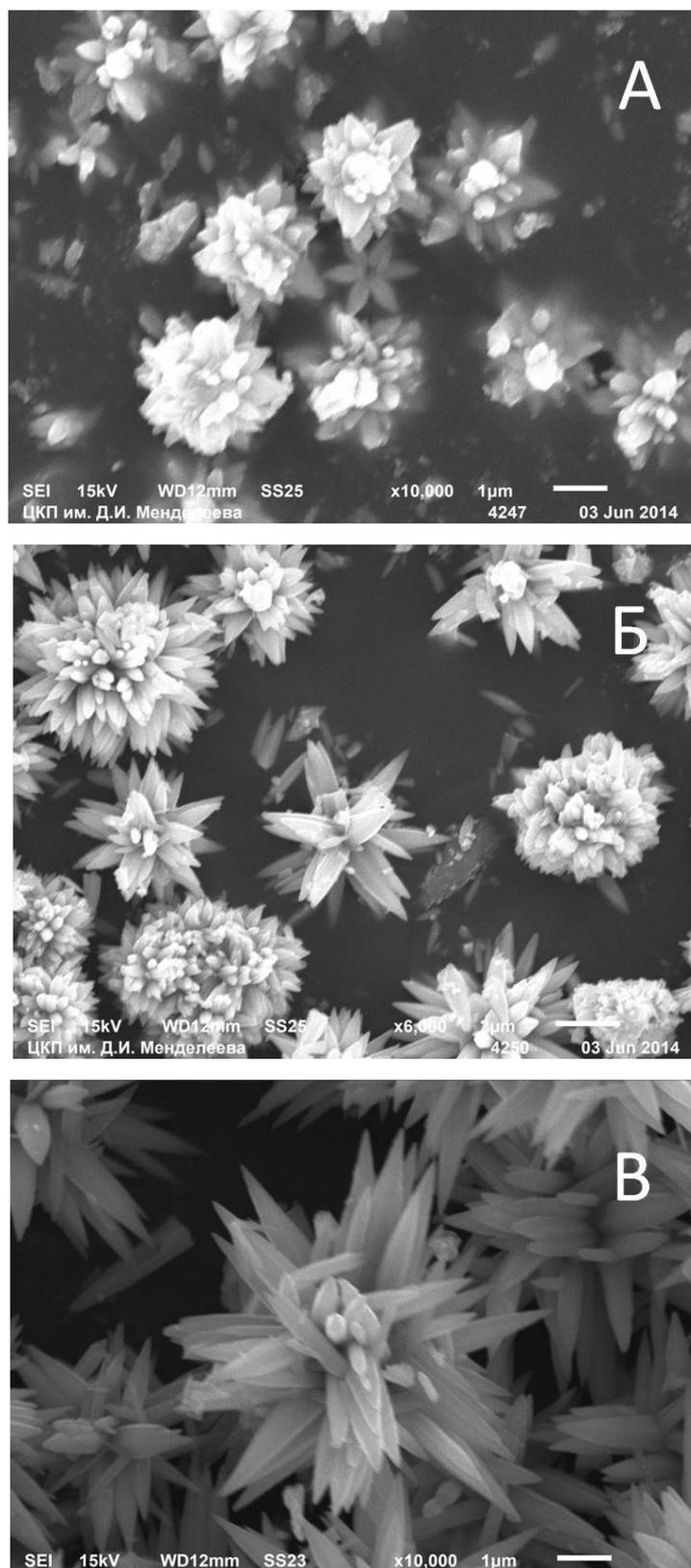


Рис.50 СЭМ-изображения частиц ZnO, полученных при концентрации NaOH в конечном растворе: а) 0,125 М ( $C_{\text{изб}}[\text{NaOH}]=0,1$  М); б) 0,25М ( $C_{\text{изб}}[\text{NaOH}]=0,2$  М); в) 0,5 М ( $C_{\text{изб}}[\text{NaOH}]=0,4$  М)

Было отмечено, что при меньшей избыточной концентрации осадителя NaOH (рис.50 а) в конечном растворе были получены цветки, состоящие из “нанориса” с диаметром цветков  $2,8 \pm 0,8$  мкм (диаметр частиц нанориса  $465 \pm 110$  нм). При увеличении концентрации (рис.50 б) были получены структуры цветочной формы с диаметром цветка  $4,6 \pm 1,0$  мкм и диаметром стержня  $545 \pm 160$  нм. При концентрации NaOH равной 0,5 М (рис.50 в) были получены структуры цветочной формы с диаметром цветков  $6,1 \pm 1,0$  мкм (диаметр стержня в «цветке»  $570 \pm 180$  нм).

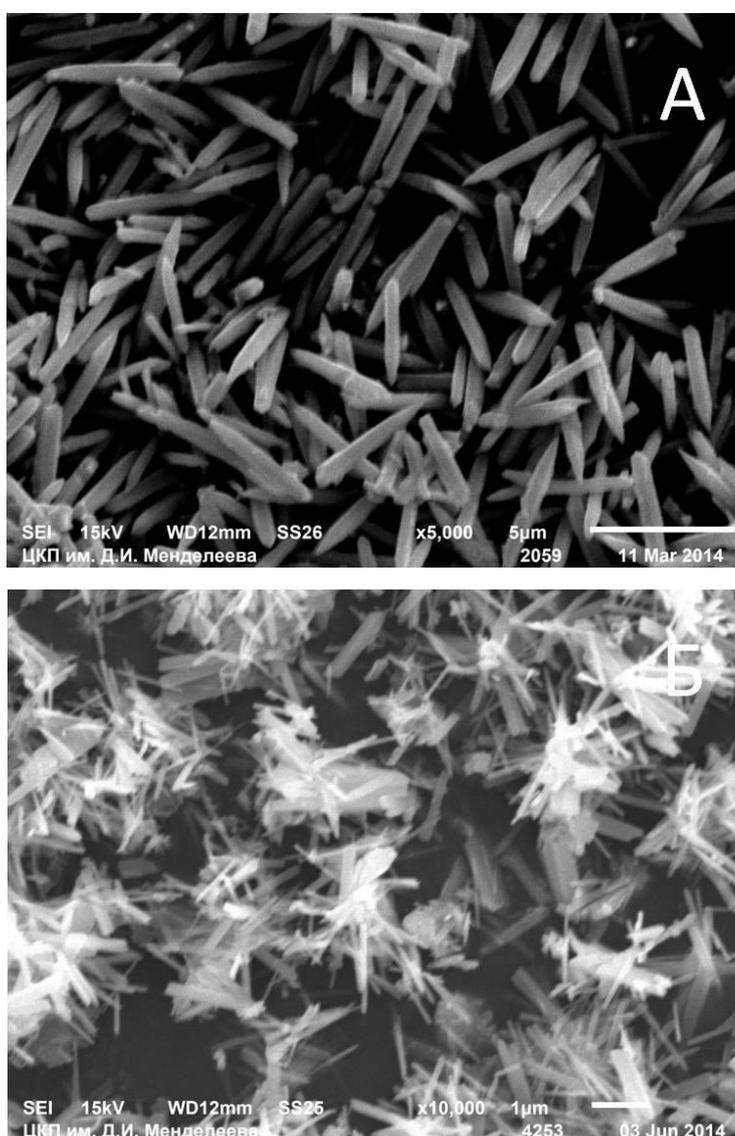


Рис.51 СЭМ-изображения частиц ZnO, полученных при концентрации NaOH в конечном растворе: а) 0,67 М ( $C_{изб}[NaOH]=0,53$  М); б) 1 М ( $C_{изб}[NaOH]=0,80$  М)

На рис.51 представлены СЭМ-изображения частиц ZnO, полученных при концентрации NaOH в конечном растворе в интервале от 0,67 М до 1,0 М. Было отмечено, что при дальнейшем увеличении концентрации NaOH в конечном растворе до 2 М, осадок не образуется после двух часов термостатирования, раствор остается прозрачным.

Как видно из рис. 51 а образуются нано- и микрочастицы ZnO стержнеобразной формы диаметром  $400 \pm 80$  нм и длиной  $2,9 \pm 0,7$  мкм. На рис. 51 б показано, что образуются частицы ZnO стержнеобразной формы диаметром  $90 \pm 30$  нм.

В соответствии с кинетикой роста кристалла, формирование наноструктур ZnO связано с разницей в скорости роста различных граней кристалла [180]. Показаны относительные скорости роста различных плоскостей для ZnO:  $\pm [0001] > [01\bar{1}1] > [01\bar{1}\bar{1}] > [01\bar{1}0]$ , поэтому темпы роста вдоль кристаллических граней  $\pm (0001)$  являются самыми быстрыми, что приводит к образованию карандашеподобных частиц ZnO. Как показано, концентрация NaOH влияет на относительную скорость роста различных граней, в результате чего происходит рост частиц ZnO в форме игл, гексагональных стержней и карандашей.

На рис.52 представлена гистограмма распределения по размеру частиц ZnO, полученных при концентрации NaOH 0,8 М.

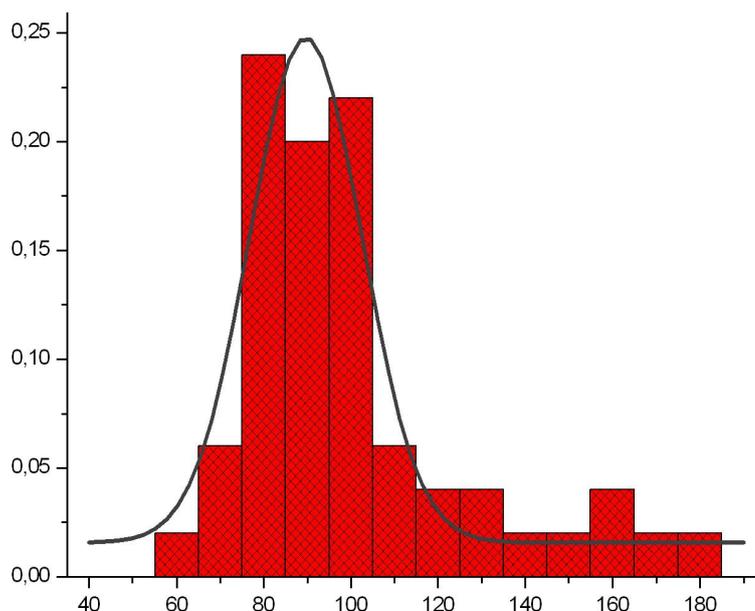


Рис.52 Гистограммы распределения частиц ZnO по диаметрам стержней, полученных при концентрации NaOH в конечном растворе 1M ( $C_{изб}[NaOH]=0,8 M$ )

По результатам опытов было выявлено, что избыточная концентрация  $OH^-$  - ионов в растворе оказывает влияние на структурообразование нано- и микрочастиц ZnO. Было выявлено, что при избыточной концентрации  $OH^-$  - ионов в диапазоне 0,01 - 0,45 M образуются частицы оксида цинка в форме цветков, в диапазоне концентраций 0,45 - 0,85 M - частицы в форме стержней, а при концентрации более 0,85 M - осадок не образуется, раствор остается прозрачным (рис.53).

У образцов, полученных при концентрациях NaOH в конечном растворе в интервале 0,25 - 0,67 M ( $C_{изб}[NaOH]=0,2 - 0,53 M$ ), проводили элементный анализ с помощью SDD – X-Max. По результатам было показано, что цинка в образцах > 55 % масс, а кислорода > 20 % масс.



Рис.53 Диаграмма влияния избыточной концентрации NaOH на НЧ ZnO

На рис.53 было показано, что концентрация NaOH заметно влияет на морфологию полученных частиц ZnO. С увеличением концентрации NaOH, степень пересыщения прекурсоров в растворе увеличивалась, как и скорость роста, которая являлась благоприятной для формирования частиц ZnO цветочноподобной (рис.50) и стержнеобразной форм (рис.51). Однако, при концентрации  $C_{изб} [NaOH] \geq 0,85$  М, выпадения осадка не происходило даже в течение длительного времени. Это явление возникает за счёт высокой растворимости ZnO при высоких концентрациях NaOH в растворе. Можно сделать вывод, что анионные частицы цинка  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  адсорбировались на поверхности (001). Полученная цветочная форма частиц ZnO тесно связана с количеством  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ,  $[Zn(OH)_4]^{2-}$  и  $OH^-$  - ионов при высокой концентрации NaOH в растворе. В работе [26] было отмечено, что для синтеза цветков ZnO, как правило, требуется предварительное формирование зародышей для дальнейшего роста частиц.

На рис.54 представлены дифрактограммы образцов порошков ZnO, полученных при различных концентрациях NaOH в конечном растворе.

Результаты РФА показали, что происходит преимущественное образование одной кристаллической фазы ZnO со структурой вюрцита (база данных PDF-2, № 00-036-1451).

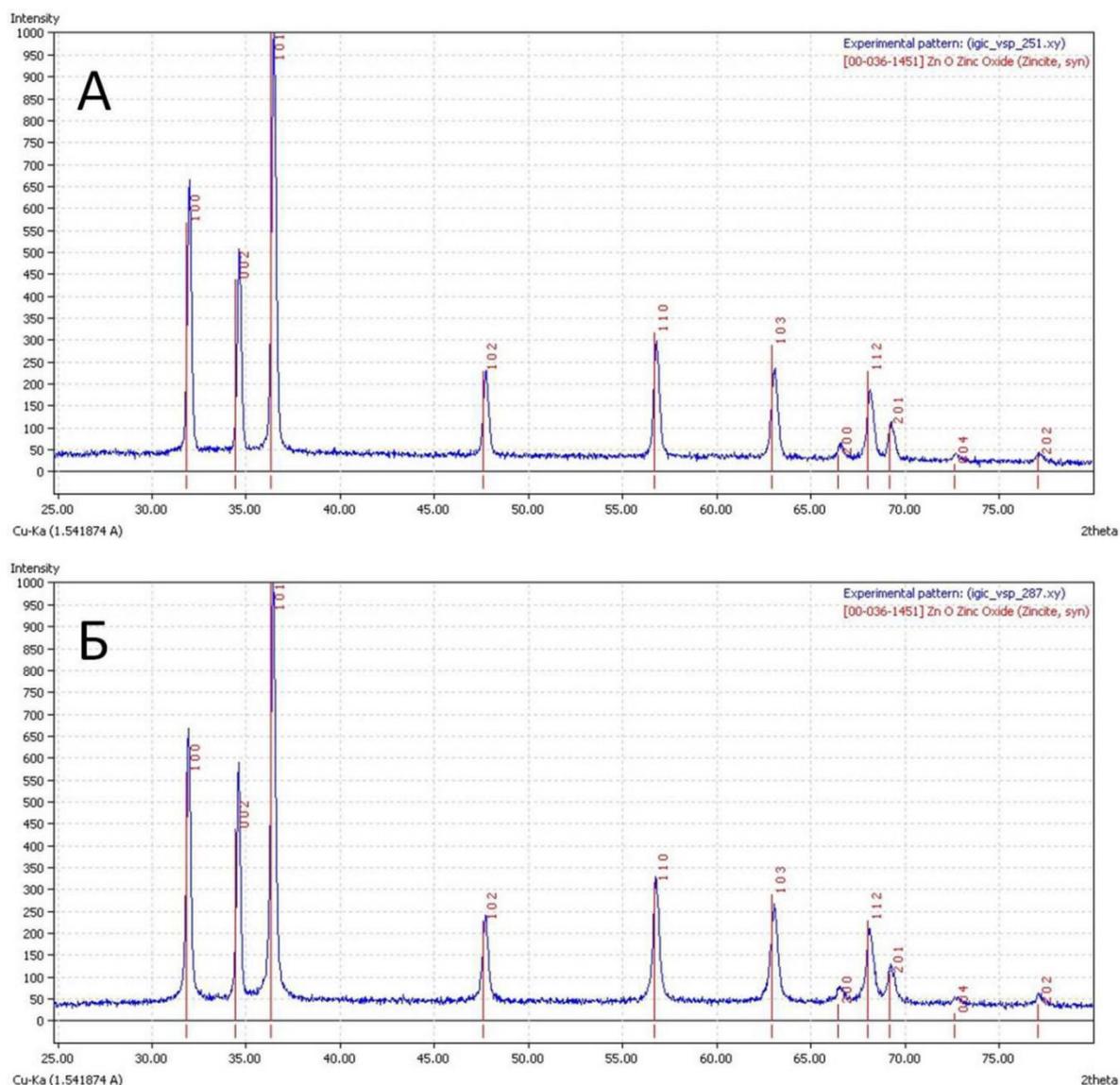
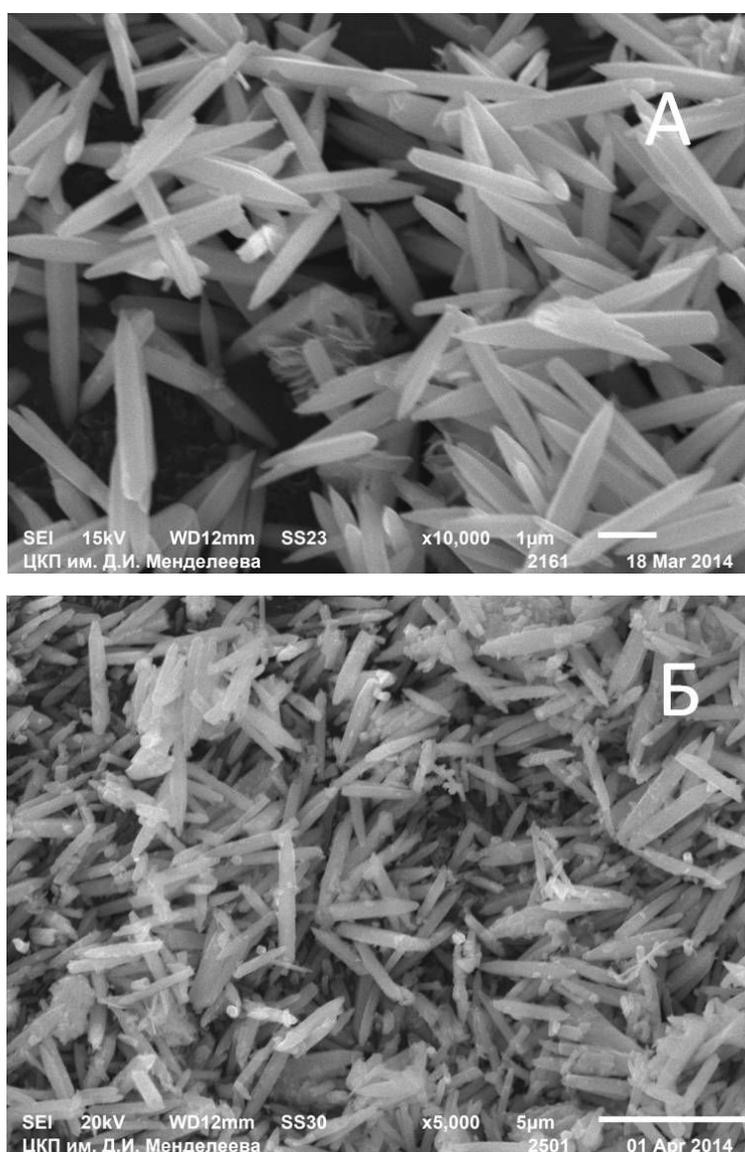


Рис.54 Дифрактограммы порошков ZnO, полученных при различных концентрациях NaOH в водном растворе: а) 0,125М ( $C_{изб}[NaOH]=0,53M$ ); б) 0,5М ( $C_{изб}[NaOH]=0,4M$ )

### 3.3.2. Исследование влияния температуры синтеза на образование частиц оксида цинка в форме цветков

В данном разделе были проведены эксперименты при температурах от 20°C до 60°C. Концентрация прекурсора  $ZnSO_4$  в исходном растворе составляла 0.2 М, концентрация  $NaOH$  составляла 4 М, и значение pH раствора ~ 12-13.

На рис.55 представлены СЭМ-изображения частиц  $ZnO$  ( $C_{изб}[NaOH]=0,53$  М), полученных при различных температурах.



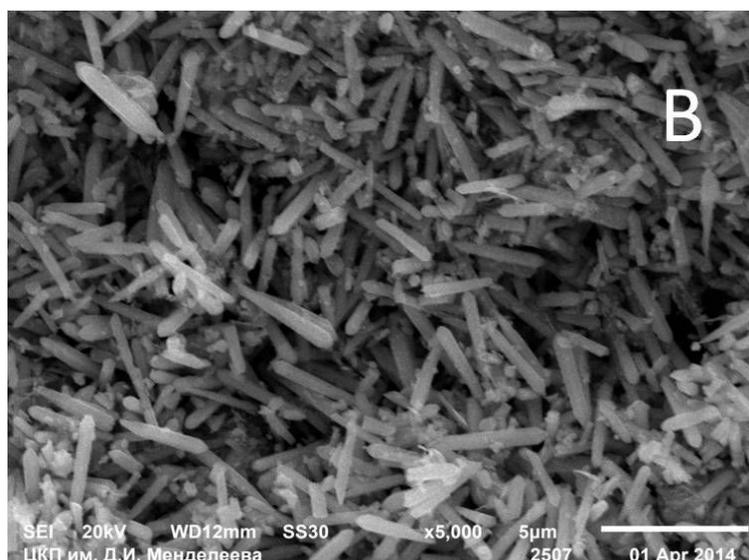


Рис.55 СЭМ-изображения частиц ZnO, полученных при различных температурах: а) 20°C, б) 40°C, в) 60°C

На рис.55 показано, что при температуре синтеза 20°C были получены стержни диаметром  $400 \pm 80$  нм и длиной  $2,9 \pm 0,7$  мкм. Было также отмечено, что при температуре синтеза 40°C образуются стержни диаметром  $440 \pm 110$  нм и длиной  $2,9 \pm 0,7$  мкм, и при температуре синтеза 60°C были получены стержни диаметром  $430 \pm 100$  нм и длиной  $2,7 \pm 1,0$  мкм.

Установлено, что при изменении температуры от 20°C до 60°C диаметр стержней и их длина изменились незначительно, однако, при увеличении температуры были получены частицы ZnO с большим распределением по размеру.

На рис.56 представлены гистограммы распределения по диаметру и длине стержней, полученных при температуре синтеза 20 °C.

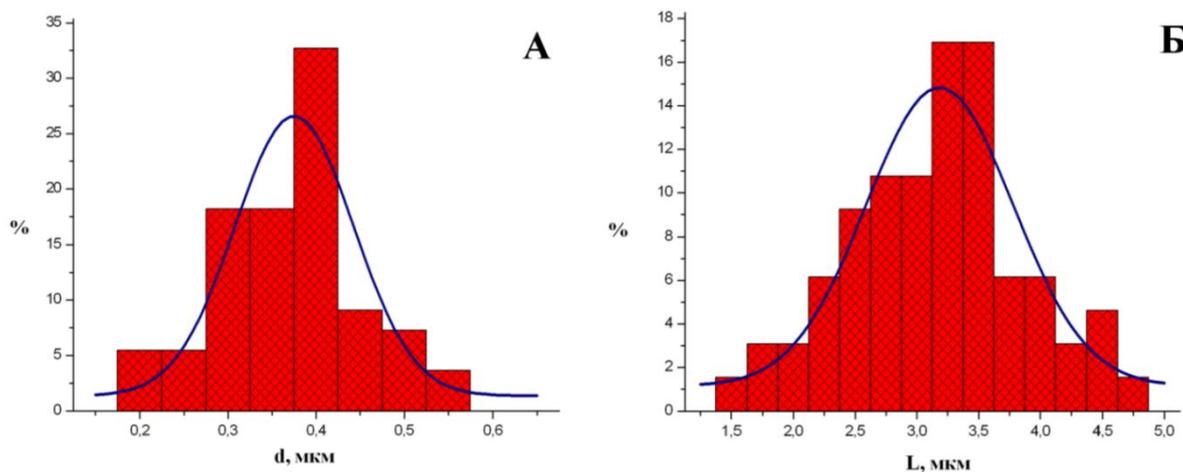
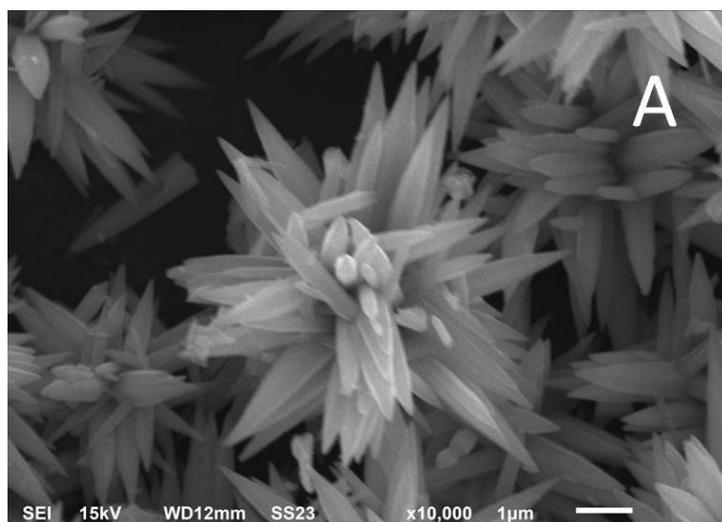


Рис.56 Гистограмма распределения частиц ZnO стержнеобразной формы по размеру: а) диаметра; б) длины

На рис.57 представлены СЭМ-изображения частиц оксида цинка ( $C_{\text{изб}}[\text{NaOH}] = 0,4 \text{ M}$ ), полученных при различных температурах.



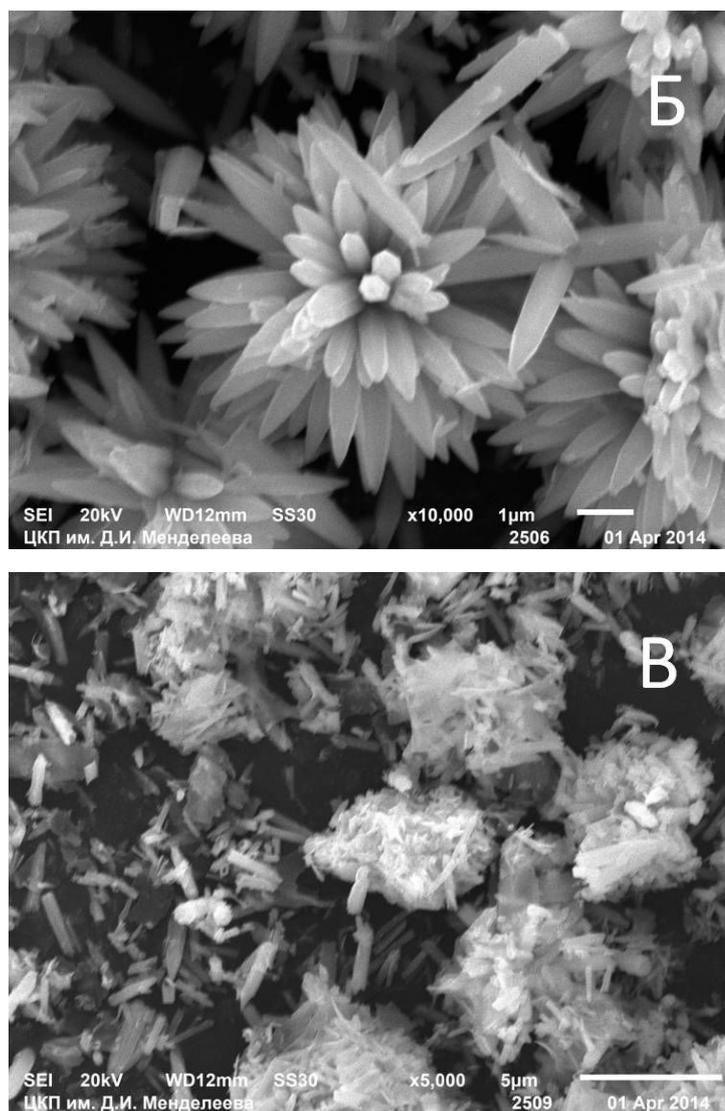
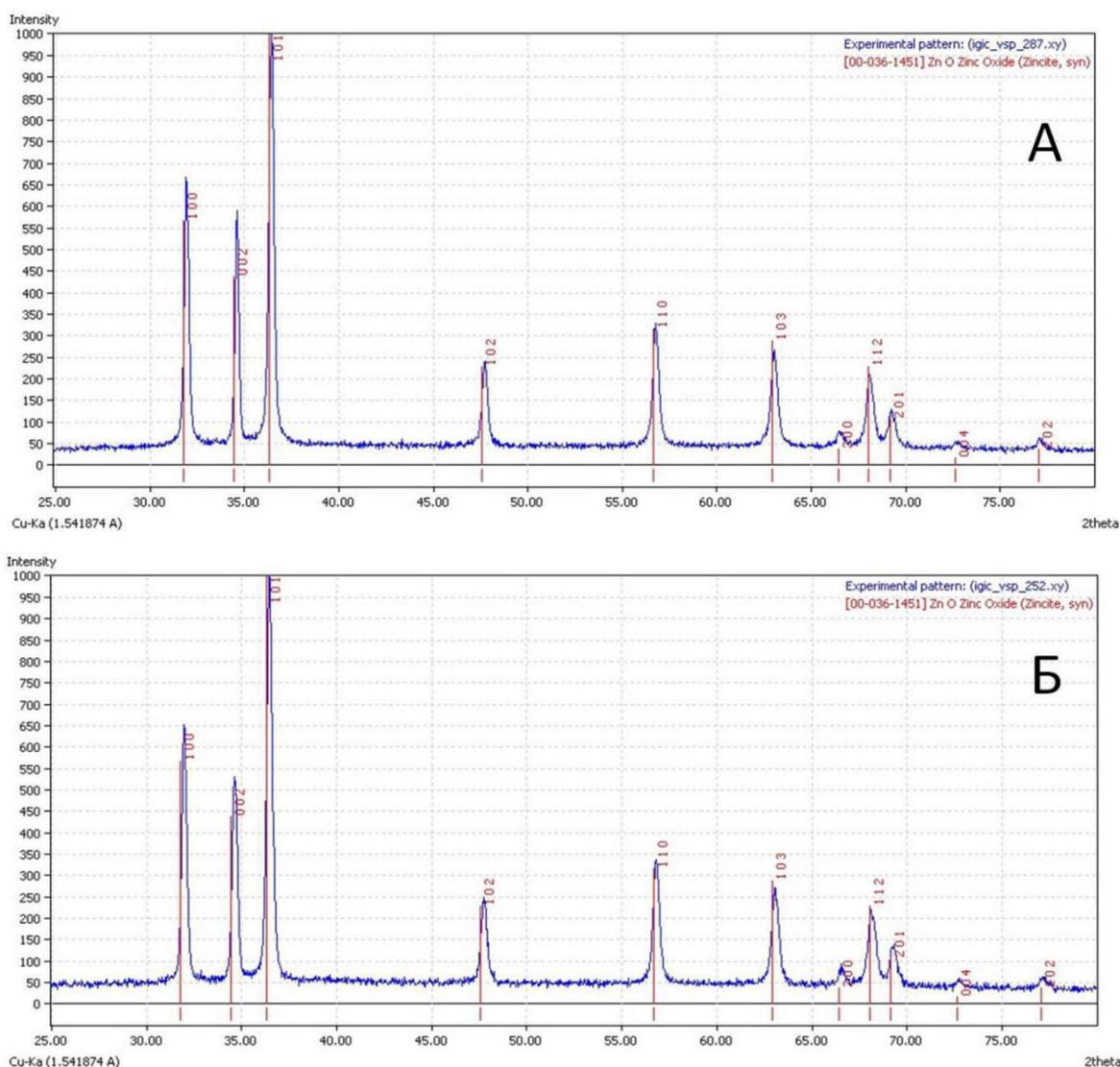


Рис.57 СЭМ-изображения частиц ZnO, полученных при различных температурах: а) 20°C, б) 40°C, в) 60°C

Было отмечено, что при температуре синтеза 20°C были получены структуры цветочной формы с диаметром цветков  $6,1 \pm 1,1$  мкм (диаметр стержня в «цветке»  $570 \pm 180$  нм). При температуре синтеза 40°C были получены структуры цветочной формы с диаметром цветков  $6,8 \pm 0,8$  мкм (диаметр стержня в «цветке»  $570 \pm 90$  нм). Было также отмечено, что при температуре синтеза 60°C были получены агрегаты произвольной формы. На рис.57 показано, что цветки, выращенные при 20°C и при 40°C, имеют разную форму.

На рис.58 представлены дифрактограммы образцов порошков ZnO, полученных при температуре от 20°C до 60°C ( $C_{\text{изб}}[\text{NaOH}] = 0,4 \text{ M}$ ). Результаты РФА показали, что происходит преимущественное образование одной кристаллической фазы ZnO со структурой вюрцита с характерными откликами по плоскостям (100), (002) и (101). Дифрактограммы образцов, полученных в интервале температур 20°C - 60°C ( $C_{\text{изб}}[\text{NaOH}] = 0.53 \text{ M}$ ) соответствуют дифрактограммам, приведенным на рис.58.



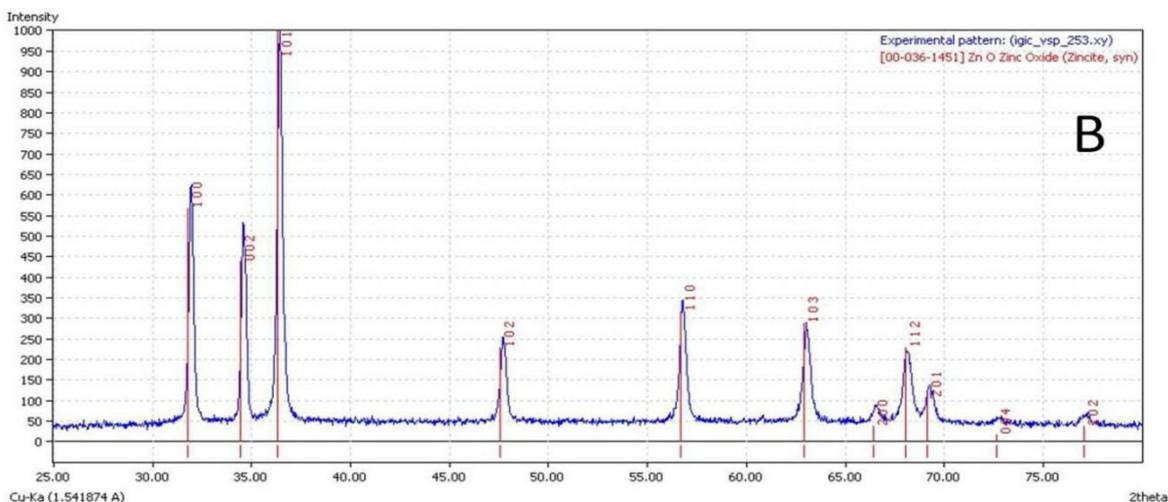


Рис.58 Дифрактограммы порошков ZnO, полученных при различных температурах: а) 20°C, б) 40°C, в) 60°C

### 3.3.3. Исследование влияния типа прекурсора на образование частиц оксида цинка в форме цветков

В данной серии были проведены эксперименты с тремя различными прекурсорами ( $ZnSO_4$ ,  $Zn(NO_3)_2$  и  $ZnCl_2$ ). Концентрация прекурсоров в исходном растворе составляла 0,2 М, концентрация NaOH - 4 М. Значение pH раствора равно ~ 12-13.

На рис.59 показаны СЭМ-изображения стержней ZnO, полученных при использовании прекурсоров  $ZnSO_4$  и  $Zn(NO_3)_2$ .

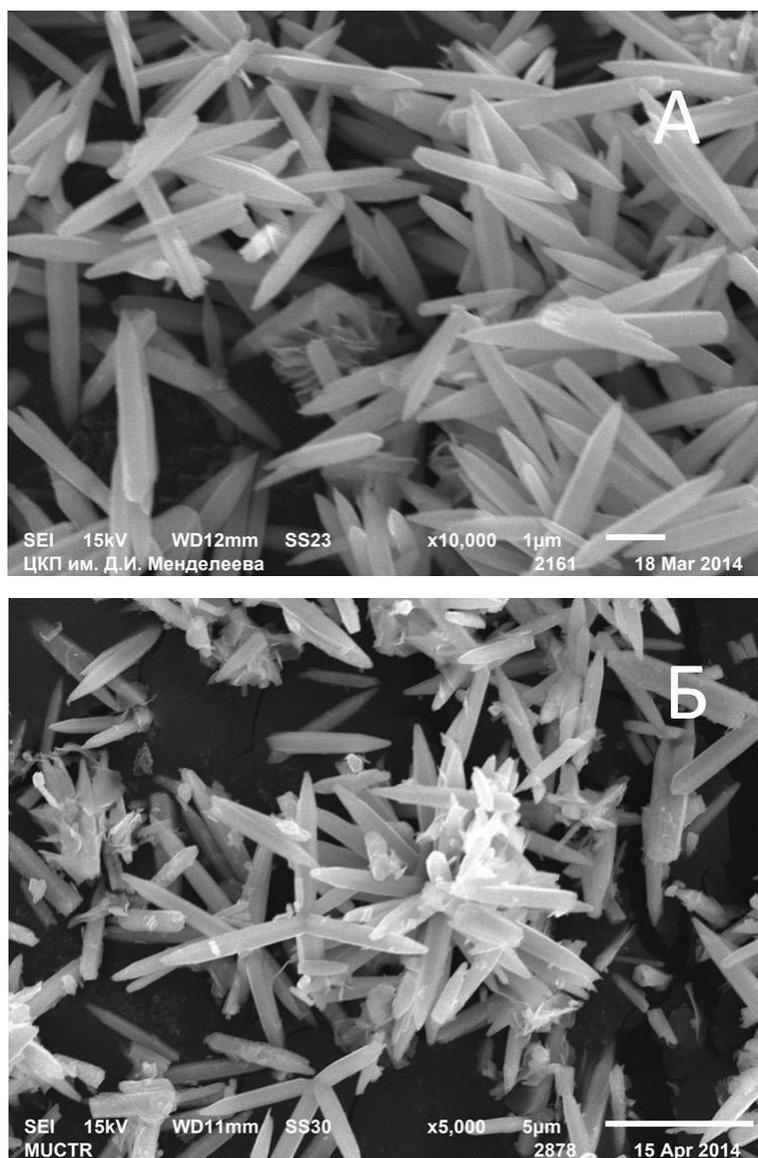
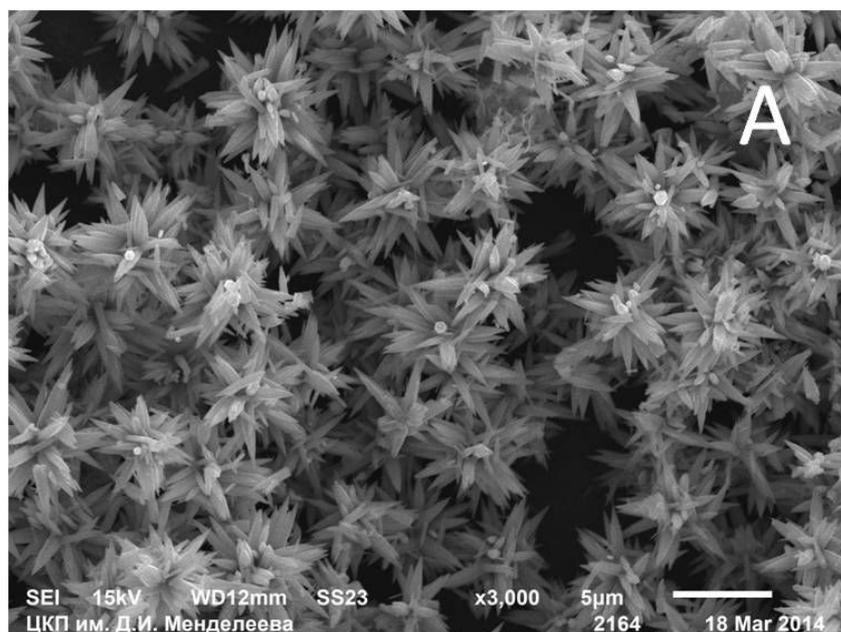


Рис.59 СЭМ-изображения стержней ZnO, полученных с использованием различных прекурсоров: а) ZnSO<sub>4</sub>, б) Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

На рис.59 показано, что при использовании прекурсора ZnSO<sub>4</sub> были получены стержни диаметром  $400 \pm 80$  нм и длиной  $2,9 \pm 0,7$  мкм, а при использовании Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> были также получены наностержни, но с большим распределением по размерам (диаметр  $640 \pm 130$  нм и длина  $3,8 \pm 1,3$  мкм). Избыточная концентрация OH<sup>-</sup> - ионов в конечном растворе составляла 0,53 М. Как видно из рис.59, один конец наностержня имеет форму карандаша, в то время как другой конец, по-видимому, более плоский. Этот факт может

обозначать, что направление роста кристаллов - от начала платформы к концу карандаша.

На рис.60 представлены СЭМ-изображения нано- и микрочастиц оксида цинка, полученных при использовании в качестве прекурсоров  $ZnCl_2$ ,  $ZnSO_4$ ,  $Zn(NO_3)_2$ . Избыточная концентрация  $OH^-$  - ионов в конечном растворе составляла 0.4 М. На рис.60 а, в показано, что при использовании прекурсоров  $ZnSO_4$  и  $ZnCl_2$  были получены «цветки» с разным количеством стержней в нем. Диаметр цветков в образце, полученном при использовании прекурсора  $ZnSO_4$  составлял  $6,1 \pm 1,1$  мкм (диаметр стержня в «цветке»  $566 \pm 180$  нм), а при использовании  $ZnCl_2$  в качестве прекурсора составлял  $4,6 \pm 0,7$  мкм (диаметр стержня в «цветке»  $380 \pm 70$  нм). Было также отмечено, что с использованием  $Zn(NO_3)_2$  в качестве прекурсора были получены как агрегаты цветков неправильной формы, так и частицы стержнеобразной формы.



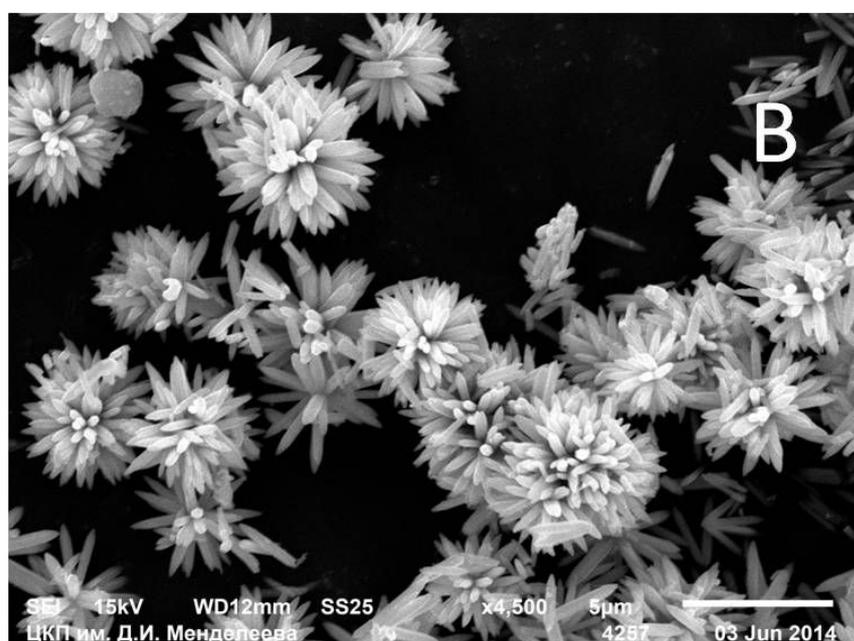
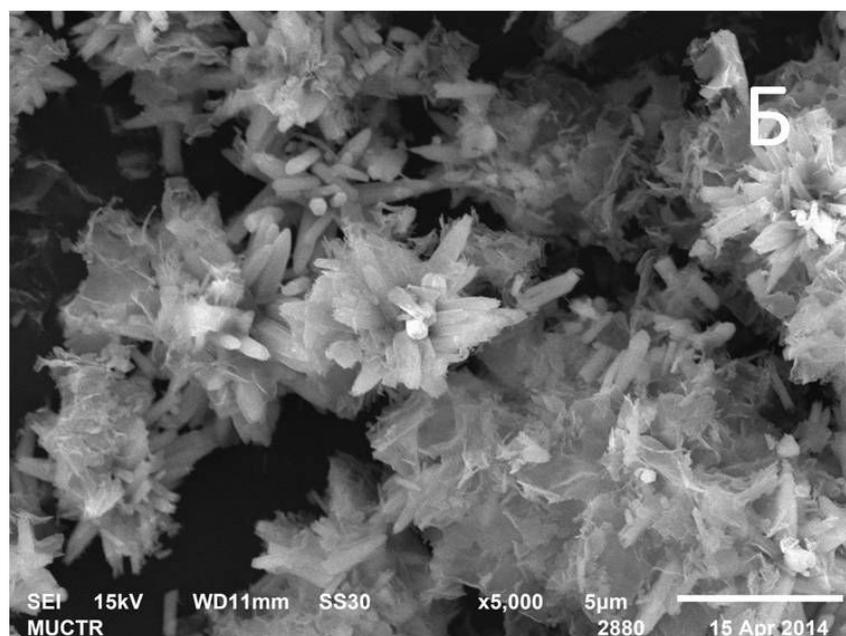


Рис.60 СЭМ-изображения частиц ZnO, полученных с использованием различных прекурсоров: а) ZnSO<sub>4</sub>, б) Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, в) ZnCl<sub>2</sub>

Можно сделать вывод, что в качестве прекурсоров лучше всего использовать ZnCl<sub>2</sub> и ZnSO<sub>4</sub>. Однако при использовании ZnCl<sub>2</sub> распределение частиц по размерам, как в диаметре самих цветков, так и в диаметре стержня «в цветке» является достаточно узким, по сравнению с ZnSO<sub>4</sub>. Но если смотреть с

экономической точки зрения, то использование  $ZnSO_4$  в качестве прекурсора является более выгодным, по сравнению с использованием  $ZnCl_2$ .

Результаты РФА показали, что происходит преимущественное образование одной кристаллической фазы  $ZnO$  со структурой вюрцита с характерными откликами по плоскостям (100), (002) и (101). Дифрактограмма образца порошка  $ZnO$ , полученного с использованием прекурсора  $ZnSO_4$  была аналогичной и представлена на рис. 61.

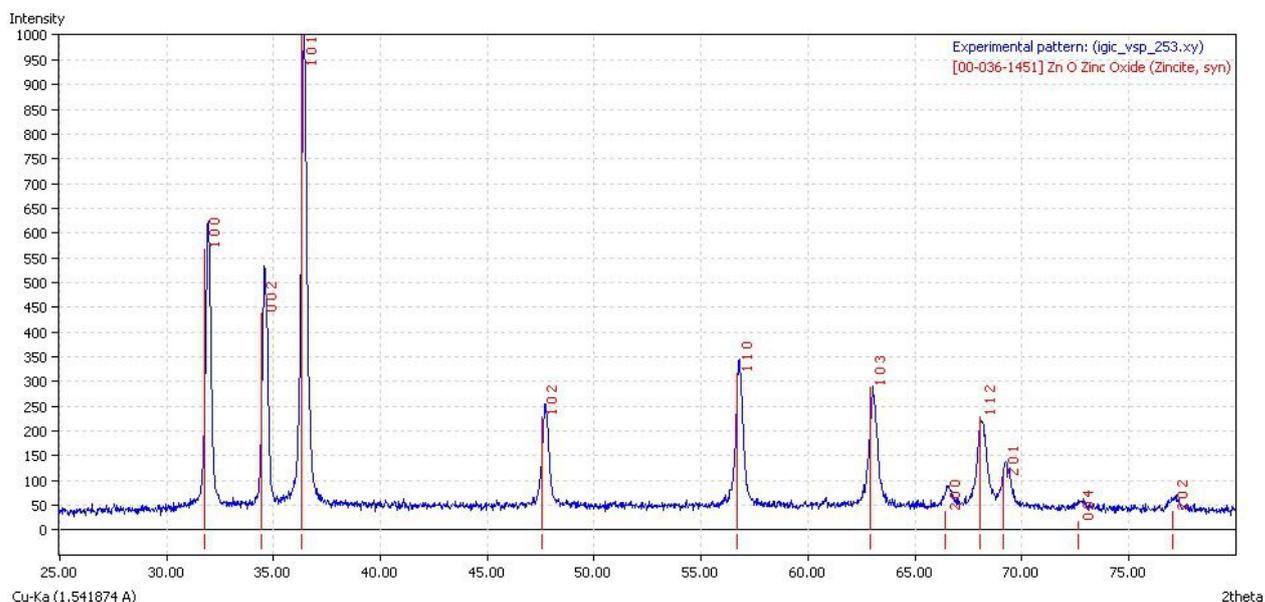


Рис.61 Дифрактограмма порошка  $ZnO$ , полученного с использованием  $ZnCl_2$

### 3.3.4. Исследование влияния порядка смешения компонентов на получение частиц оксида цинка различной формы

В данной серии были проведены эксперименты при изменении порядка смешения реагентов, в качестве прекурсора был выбран 0,2 М раствор  $ZnSO_4$ , а в качестве осадителя был использован 4 М раствор  $NaOH$ .

На рис.62 представлены СЭМ-изображения образцов, полученных при разном порядке смешения прекурсора и осадителя ( $C_{изб}[NaOH]=0.4$  М).

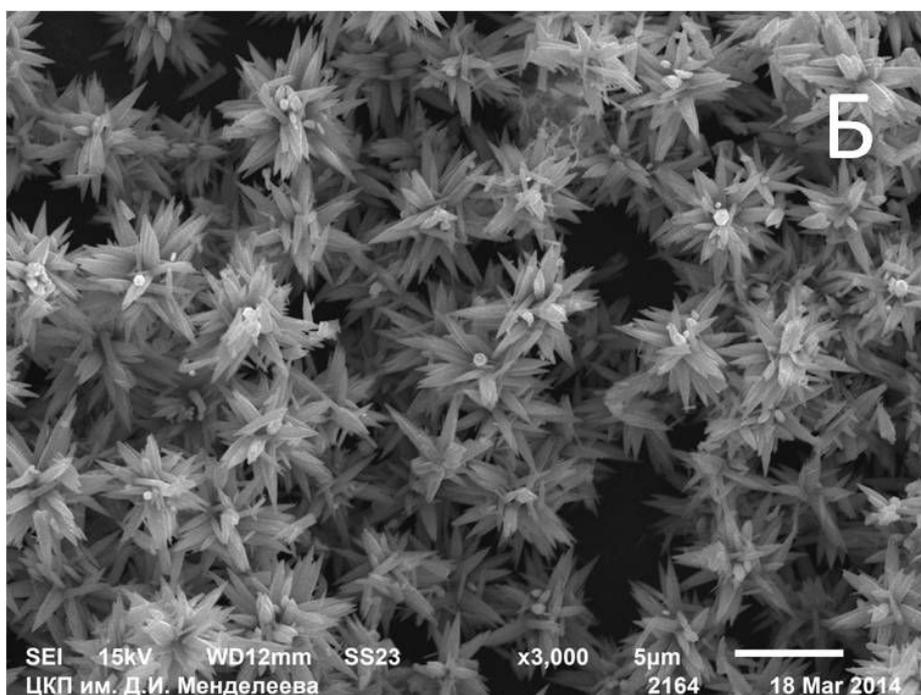
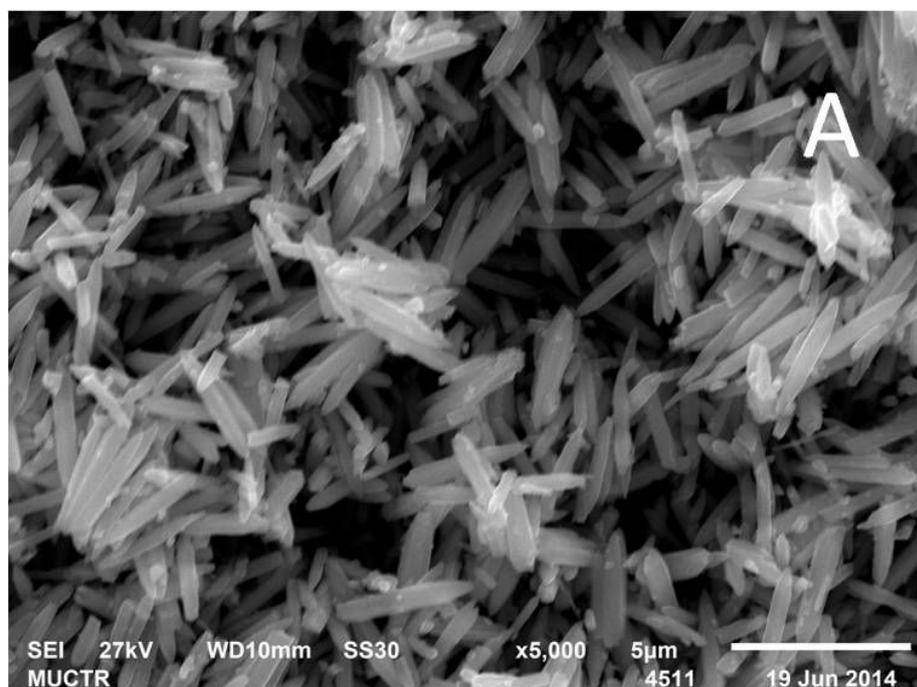


Рис.62 СЭМ-изображения порошка ZnO, полученного при изменении порядка смешения: а) NaOH в ZnSO<sub>4</sub>; б) ZnSO<sub>4</sub> в NaOH

На рис.62 а показано, что диаметр нано- и микростержней ZnO составлял  $500 \pm 50$  нм. На рис.62 б показаны частицы ZnO в форме цветков с диаметром  $6,1 \pm 1,0$  мкм (диаметр стержня в «цветке»  $570 \pm 180$  нм). На рис.62 б видно, что отдельный цветок состоит из нескольких остроконечных лепестков, каждый из

которых простирается в радиальном направлении от центра. Можно сделать вывод, что частицы ZnO в форме цветков можно получить путем добавления раствора прекурсора в щелочной раствор.

На рис.63 представлена дифрактограмма образца ZnO, полученного при добавлении NaOH в раствор ZnSO<sub>4</sub>, при избыточной концентрации осадителя NaOH 0.4 М. Дифрактограмма образца ZnO, полученного при добавлении раствора ZnSO<sub>4</sub> в раствор NaOH представлена выше на рис.58. Результаты РФА показали, что происходит преимущественное образование одной кристаллической фазы ZnO со структурой вюрцита с характерными пиками отражения от плоскостей (100), (002), (101).

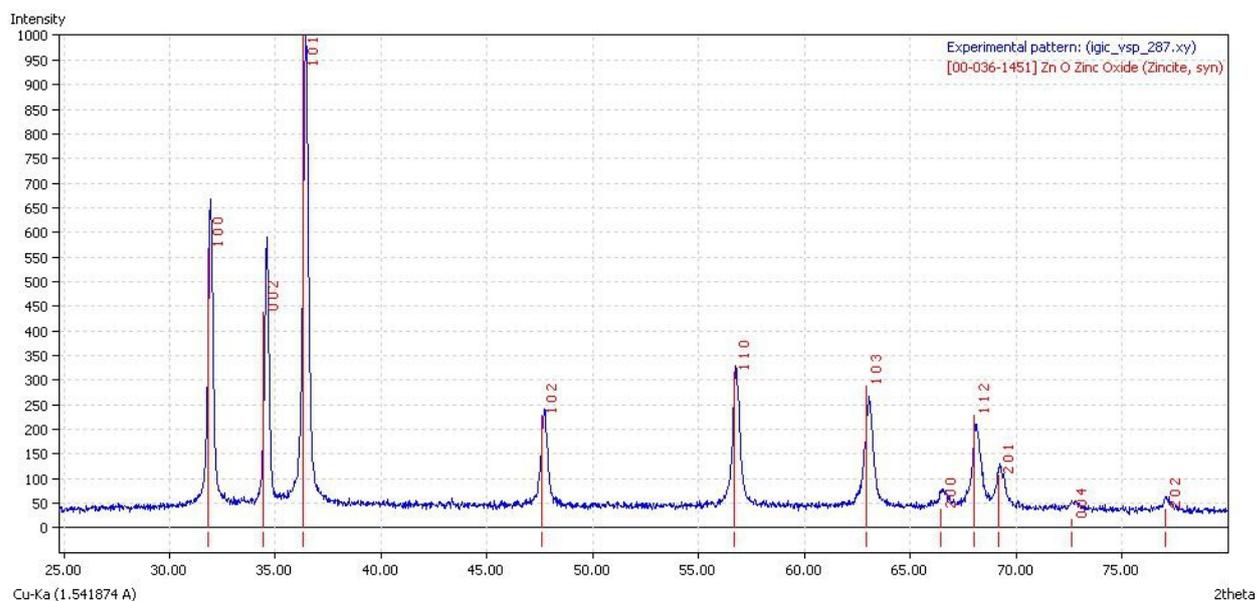


Рис.63 Дифрактограмма порошка ZnO, полученного при добавлении NaOH в раствор ZnSO<sub>4</sub>

### **Вывод из раздела 3.3**

Для получения нано- и микрочастиц оксида цинка цветочной формы с узким распределением по размерам требуются следующие условия:

1. Температура синтеза - 60°C;
2. Продолжительность синтеза - 2 часа;

3. При избыточной концентрации осадителя NaOH в конечном растворе в диапазоне 0,01 - 0,45M образовывались структуры в форме цветков размером от  $2,8 \pm 0,8$  мкм до  $6,1 \pm 1,0$  мкм;

4. Исходные цинксодержащие вещества -  $ZnCl_2$  или  $ZnSO_4$ . Диаметр цветков в образце, полученном при использовании прекурсора  $ZnSO_4$ , составляет  $6,1 \pm 1,1$  мкм (диаметр стержня в «цветке»  $566 \pm 180$  нм), а при использовании  $ZnCl_2$  -  $4,6 \pm 0,7$  мкм (диаметр стержня в «цветке»  $380 \pm 70$  нм);

5. Порядок смешения компонентов: для получения цветочных структур ZnO необходимо добавлять раствор прекурсора в раствор осадителя.

### **3.4. Испытания образцов оксидных композиционных материалов, содержащих частицы оксида цинка различной формы**

При создании современных технически сложных комплексов необходимо решить задачу защиты полимерных композиций от различных воздействий (например, от высокотемпературных газовых потоков). Одним из решений данной задачи является использование эпоксиуретанового компаунда в качестве термозащитного покрытия, наносимого на изделия из высоконаполненных полимерных композиций. Свойства оксидных композиций могут быть улучшены введением различных наполнителей, среди которых особый интерес представляют нано- и микрочастицы оксидов металлов, в данном случае - оксида цинка.

#### **3.4.1. Испытания образцов композитов, содержащих наностержни оксида цинка**

Проведены исследования влияния нано- и микростержней ZnO на свойства и характеристики эпоксиуретанового компаунда состава ЭТАЛ-148ТГ\*-2-1 в ФГУП ФЦДТ «Союз», г. Дзержинск. (нач. отдела, к.х.н.

О.И.Сидоров). Эпоксиретановый компаунд используется в качестве термозащитного покрытия, наносимого на изделия из высоконаполненных полимерных композиций, применяемых в современной технике. Определены физико-механические характеристики отверждённых компаундов ЭТАЛ-148ТГ-2-1 разного состава, результаты которых представлены в таблице 3.

Таблица 3

Физико-механические характеристики отверждённых компаундов  
ЭТАЛ-148ТГ-2-1

Состав компаунда ЭТАЛ-148ТГ-2-1	Температура, °С	Характеристика		
		σ, МПа	ε, %	Е, МПа
Штатный состав <sup>1</sup> без наполнителя и без б.к.**	23	17,8	121	238
	50	<b>1,04</b>	<b>51,3</b>	2,45
Штатный состав без наполнителя и без б.к.** + НС ZnO 0,5% масс.	23	15,1	118	202
	50	<b>1,23</b>	<b>89,2</b>	2,40
Штатный состав	23	7,55	93	303
	50	1,61	51,3	4,24
Штатный состав + НС ZnO 0,3% масс.	23	10,8	73,0	325
	50	1,68	58	4,31
Штатный состав + НС ZnO 1% масс.	23	11,0	85,5	331
	50	1,78	53,5	4,43

Штатный состав<sup>1</sup> - эпоксиретановый олигомер, отвержденный ароматическим аминным отвердителем и содержащий минеральный наполнитель (полифосфат аммония и диоксид кремния)

\*ТГ - трудносгораемый

\*\*б.к. - бензойная кислота, ускоритель отверждения данного эпоксиретанового состава

Введение наностержней ZnO (0,5 мас. %) в эпоксиуретановый компаунд ЭТАЛ-148ТГ\*-2-1 повышает прочность на разрыв компаунда на 18% и деформацию при разрушении на 74%, при этом, не изменяя технологические режимы переработки композиции. Погрешность определения физико-механических свойств полимеров и композитов от измеряемой величины составила  $\pm 10\%$ .

### **3.4.2. Испытания образцов композитов, содержащих частицы оксида цинка в форме цветков**

Проведены испытания образцов исследования влияния наноструктур ZnO цветочной формы на свойства и характеристики эпоксиуретанового компаунда состава ЭТАЛ-148ТГ\*-2-1 в ФГУП ФЦДТ «Союз», г. Дзержинск, (нач. отдела, к.х.н. О.И.Сидоров). Определены физико-механические характеристики отверждённых компаундов ЭТАЛ-148ТГ-2-1 разного состава, результаты которых представлены в таблице 4.

Физико-механические характеристики отверждённых компаундов  
ЭТАЛ-148ТГ-2-1

Состав компаунда ЭТАЛ-148ТГ-2-1	Характеристика		
	$\sigma$ , МПа	$\varepsilon$ , %	E, МПа
Штатный состав <sup>1</sup> без наполнителя и без б.к.	0,628	53,5	1,41
Штатный состав без наполнителя и без б.к. + нано ZnO (Цв) 0,5% масс.	0,721	60,2	1,55
Штатный состав	1,26	46,8	3,32
Штатный состав + нано ZnO (Цв) 2% масс.	1,63	60,2	3,48

Штатный состав<sup>1</sup> - эпоксиуретановый олигомер, отвержденный ароматическим аминным отвердителем и содержащий минеральный наполнитель (полифосфат аммония и диоксид кремния)

\*ТГ - трудно сгораемый

\*\*б.к. - бензойная кислота, ускоритель отверждения данного эпоксиуретанового состава

Введение структур ZnO цветочной формы в количестве 0,5 мас. % в эпоксиуретановый компаунд ЭТАЛ-148ТГ-2-1 повышает прочность на разрыв компаунда на 14,8% и деформацию при разрушении на 12,5%, при этом, не изменяя технологические режимы переработки композиции. При введении 2 мас. % наноструктур ZnO цветочной формы в эпоксиуретановый компаунд ЭТАЛ-148ТГ-2-1 прочность на разрыв компаунда и деформация при разрушении повышаются на 29,4% и 28,6%, соответственно. Погрешность определения физико-механических свойств полимеров и композитов составила  $\pm 10\%$  от измеряемой величины. Также замечено, что структуры ZnO целесообразно использовать в комбинации со штатным наполнителем.

### **3.5. Исследование адгезии образцов композитов на основе сополимера акриловой смолы, содержащих частицы оксида цинка различной формы к алюминиевому сплаву**

Помимо исследований физико-механических свойств нанокompозитов на основе эпоксидной смолы, содержащих частицы ZnO, были проведены исследования влияния полученных наночастиц ZnO различной формы на предел прочности на отрыв (адгезию) композитов на основе сополимера акриловой смолы к алюминиевому сплаву АМгб. Исследования проводились в ОАО «Композит» (г. Королев) Страполовой В.Н. Для экспериментов был выбран сплав АМгб, который применяется в аэрокосмической отрасли, а также в химической и автомобильной промышленности. Сплав отличается хорошей коррозионной стойкостью, прочностью и твёрдостью.

Испытание на статическое растяжение проводилось на универсальной испытательной машине УТС-110-М со скоростью изменения нагрузки 10 мм/мин. Сополимер АС состоит из бутилметакрилата и амида метакриловой кислоты. Смесь бутанола и ксилола была использована в качестве растворителя сополимера. Для исследования были изготовлены композиции с наночастицами ZnO (0,2 мас. %) различной формы (сферы, стержни, цветки).

Композиции были подвергнуты ультразвуковому воздействию в течение 5-10 минут. По регламенту ОАО «Композит» через 2 дня после изготовления проверяли седиментационную устойчивость композиции, затем композицию наносили на бобышки для определения адгезии методом отрыва. Отрыв, как правило, происходил по клеевому слою, частично, примерно 25-35% площади образца. Полученные результаты представлены в таблице 5.

Предел прочности на отрыв сополимера акриловой смолы  
с различными добавками

№ образца	Добавки к сополимеру акриловой смолы	Предел прочности на отрыв (адгезия), МПа
1	Без добавок	$6,2 \pm 0,6$
2	НЧ ZnO цветочнообразной формы	$8,5 \pm 0,9$
3	НЧ ZnO стержнеобразной формы	$7,8 \pm 0,8$
4	НЧ ZnO сферической формы	$6,8 \pm 0,7$

Как видно из таблицы 5, введение наночастиц ZnO сферической формы (0,2 мас. %) в сополимер АС повышает адгезию сополимера АС к алюминиевому сплаву АМг6 на 9,6%. Введение наночастиц ZnO стержнеобразной формы (0,2 мас. %) в сополимер АС повышает адгезию на 25,5%, а введение наноструктур ZnO цветочной формы (0,2 мас. %) - повышает адгезию на 37,5%.

## Выводы

1. Установлено, что при получении нано- и микрочастиц ZnO в форме стержней методом осаждения (прекурсор  $Zn(NO_3)_2$ , осадитель ГМТА) с увеличением температуры синтеза от  $65^\circ\text{C}$  до  $95^\circ\text{C}$  их средний диаметр увеличивается от  $100 \pm 50$  до  $210 \pm 90$  нм, средняя длина частиц при этом возрастает от  $0,8 \pm 0,3$  до  $2,5 \pm 0,6$  мкм.

Показано, что в интервале температур  $65 - 75^\circ\text{C}$  образуются плохо сформированные стержнеобразные частицы с невысоким выходом, в диапазоне температур  $75 - 85^\circ\text{C}$  образуются полые стержни ZnO, при температуре выше  $85^\circ\text{C}$  образуются сплошные стержни ZnO.

2. Определены параметры синтеза частиц ZnO в форме стержней и цветков методом осаждения (прекурсор  $ZnSO_4$ , осадитель NaOH).

Установлено, что порядок смешения компонентов влияет на форму образующихся частиц:

- при добавлении раствора прекурсора в раствор осадителя избыточная по сравнению со стехиометрией реакции концентрация NaOH в растворе оказывает влияние на форму частиц ZnO. При избыточной концентрации NaOH в интервале  $0,01 - 0,45\text{M}$  образуются частицы ZnO цветочноподобной формы размером от  $2,7 \pm 0,8$  мкм до  $6,1 \pm 1,0$  мкм, в интервале избыточных концентраций  $0,45 - 0,85\text{M}$  - частицы ZnO стержнеобразной формы диаметром от  $400 \pm 80$  нм до  $90 \pm 30$  нм, а при избыточной концентрации более  $0,85\text{M}$  - частицы не образуются;

- при добавлении раствора осадителя в раствор прекурсора образовывались частицы в форме стержней;

3. По результатам РФА установлено, что ZnO в форме стержней и в форме цветков соответствуют фазе ZnO со структурой гексагонального вюрцита.

4. Получены образцы композиционных материалов на основе эпоксидной смолы, содержащей частицы оксида цинка в форме стержней и цветков. Показано, что частицы оксида цинка в форме стержней более эффективно, чем частицы в форме цветков повышают механические характеристики эпоксидных композиционных материалов. Введение частиц ZnO в форме стержней (0,5 мас. %) диаметром  $210 \pm 90$  нм и длиной  $2,5 \pm 0,6$  мкм в эпоксиуретановый компаунд ЭТАЛ-148ТГ-2-1 повышает прочность композиции на разрыв на 18% и деформацию при разрушении на 74%.

5. Получены образцы композиционных материалов на основе акриловой смолы, содержащей частицы оксида цинка различных форм, и исследованы их адгезионные характеристики. Введение наночастиц ZnO сферической формы (0,2 мас. %) в сополимер АС повышает адгезию композита к алюминиевому сплаву АМг6 на 9,6%. Введение частиц ZnO в форме стержней (0,2 мас. %) повышает адгезию на 25,5%, а введение частиц ZnO в форме цветков (0,2 мас. %) повышает адгезию на 37,5%.

## Список литературы

1. Klingshirn C.F., Meyer B.K., Waag A., Hoffmann A., Geurts J. Zinc Oxide From Fundamental Properties Towards Novel Applications. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. P. 359.
2. Karzel H., Potzel U., Potzel W., Moser J., Schäfer C., Steiner M., Peter M., Kratzer A., Kalvius G.M. X-ray diffractometer for high pressure and low temperatures // Materials Science Forum. 1991. V.79-82. P. 419-426.
3. Morkoç H., Özgür Ü. Zinc Oxide. Fundamentals, Materials and Device Technology. Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009. P. 477.
4. Özgür Ü., Alivov Y.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.J., Morkoç H. A comprehensive review of ZnO materials and devices // Journal of applied physics. 2005. V.98. P. 041301(1)-041301(103).
5. Bates C.H., White W.B., Roy R. New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide // Science. 1962. P. 993.
6. Fang X.S., Bando Y., Golberg D. Recent progress in one dimensional ZnS nanostructures: Syntheses and novel properties // Journal of Materials Science & Technology. 2008. V.24. P. 512-519.
7. He Y.N., Shang S.G., Cui W.Y., Li X., Zhu C.C., Hou X. Investigation of luminescence properties of ZnO nanowires at room temperature // Microelectronics Journal. 2009. V.40. P. 517-519.
8. Chen Y.W., Qiao Q., Liu Y.C., Yang G.L. Size-controlled synthesis and optical properties of small-sized ZnO nanorods // Journal of Physical Chemistry C. 2009. V.113. P. 7497-7502.
9. Hong R.Y., Li J.H., Chen L.L., Liu D.Q., Li H.Z., Zheng Y., Ding J. Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles // Powder Technology. 2009. V.189. P. 426-432.

10. Kim D.S., Yang Y., Kim H., Berger A., Knez M., Gösele U., Schmidt V. Herstellung von Metalloxid-Nanoröhren in neutraler wässriger Lösung mithilfe des photokatalytischen Effektes // *Angewandte Chemie*. 2010. V.122. P. 215-218.
11. Pawar R.C., Shaikh J.S., Babar A.A., Dhere P.M., Patil P.S. Aqueous chemical growth of ZnO disks, rods, spindles and flowers: pH dependency and photoelectrochemical properties // *Solar Energy*. 2011. V.85. P. 1119-1127.
12. Wahab R., Kim Y.S., Shin H.S. Synthesis, Characterization and Effect of pH Variation on Zinc Oxide Nanostructures // *Materials Transactions*. 2009. V.50. N.8. P. 2092-2097.
13. McCall M.J. Nanoparticles in the real world // *Nature nanotechnology*. 2011. V.6. P. 613-614.
14. Zhao X.B., Ashley G.M., Garcia-Gancedo L., Jin H., Luo J.K., Flewitt A.J., Lu J.R. Protein functionalized ZnO thin film bulk acoustic resonator as an odorant biosensor // *Sensors and Actuators B*. 2012. V.163. P. 242-246.
15. Barui A.K., Veeriah V., Mukherjee S., Manna J., Patel A.K., Patra S., Pal K., Murali S., Rana R.K., Chatterjee S., Patra C.R. Zinc oxide nanoflowers make new blood vessels // *Nanoscale*. 2012. V.4. P. 7861-7869.
16. Frantzen A., Scheidtmann J., Frenzer G., Maier W.F., Jockel J., Brinz T., Sanders D., Simon U. Hochdurchsatzmethode zur impedanzspektroskopischen Charakterisierung resistiver Gas-Sensoren // *Angewandte Chemie*. 2004. V.116. P. 770-773.
17. Huang J.R., Wu Y.J., Gu C.P., Zhai M.H., Yu K., Yang M., Liu J.H. Large-scale synthesis of flowerlike ZnO nanostructure by a simple chemical solution route and its gas-sensing property // *Sensors and Actuators B*. 2010. V.146. P. 206-212.
18. Depew H.A. Zinc oxide in rubber // *Industrial and engineering chemistry*. 1933. V.25. N.4. P. 370-374.
19. Небукина Е.Г., Аршакуни А.А., Губин С.П. Наночастицы оксида цинка в матрице этиленпропилендиенового каучука // *Журнал неорганической химии*. 2009. Т.54. №.11. С. 1763-1766.

20. Wilmer H., Kurtz M., Klementiev K.V., Tkachenko O.P., Grünert W., Hinrichsen O., Birkner A., Rabe S., Merz K., Driess M., Wöll C., Muhler M. Methanol synthesis over ZnO: A structure-sensitive reaction? // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2003. V.5. P. 4736-4742.
21. Kandemir T., Girgsdies F., Hansen T.C., Liss K.D., Kasatkin I., Kunkes E.L., Wowsnick G., Jacobsen N., Schlögl R., Behrens M. In-situ-Untersuchung von katalytischen Prozessen bei industriell relevanten Drücken: Neutronenbeugung an einem Methanolsynthesekatalysator // *Angewandte Chemie*. 2013. V.125. P. 1-7.
22. Heiland G., Kunstmann P. Polar surfaces of zinc oxide crystals // *Surface Science*. 1969. V.13. P. 72-84.
23. Wang Z.L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004. V.16. P. R829-R858.
24. Wang Z.L., Kong X.Y., Zuo J.M. Induced growth of asymmetric nanocantilever arrays on polar surfaces // *Physical Review Letters*. 2003. V.91. N.18. P. 185502(1)-185502(4).
25. Jang E.S., Won J.H., Hwang S.J., Choy J.H. Fine tuning of the face orientation of ZnO crystals to optimize their photocatalytic activity // *Advanced Materials*. 2006. V.18. P. 3309-3312.
26. Cho S., Jang J.W., Lee J.S., Lee K.H. Exposed crystal face controlled synthesis of 3D ZnO superstructures // *Langmuir*. 2010. V.26. P. 14255-14262.
27. Li W.J., Shi E.W., Zhong W.Z., Yin Z.W. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals // *Journal of Crystal Growth*. 1999. V.203. P. 186-196.
28. Vayssieres L., Keis K., Hagfeldt A., Lindquist S.E. Three-dimensional array of highly oriented crystalline ZnO microtubes // *Chemistry of Materials*. 2001. V.13. N.12. P. 4395-4398.
29. Wang G.Z., Ma N.G., Deng C.J., Yu P., To C.Y., Hung N.C., Aravind M., Ng D. H.L. Large-scale synthesis of aligned hexagonal ZnO nanorods using chemical vapor deposition // *Materials Letters*. 2004. V.58. P. 2195-2198.

30. Laudise R.A., Ballman A.A. Hydrothermal synthesis of Zinc oxide and Zinc sulfide // *Journal of Physical Chemistry*. 1960. V.64. P. 688-691.
31. Demianets L.N., Kostomarov D.V. Mechanism of zinc oxide single crystal growth under hydrothermal conditions // *Annales de Chimie Science des Matériaux*. 2001. V.26. P. 193-198.
32. Vayssieres L., Keis K., Lindquist S.E., Hagfeldt A. Purpose-built anisotropic metal oxide material: 3D highly oriented microrod array of ZnO // *Journal of Physical Chemistry B*. 2001. V.105. P. 3350-3352.
33. Liu J.P., Huang X.T., Li Y.Y., Ji X.X., Li Z.K., He X., Sun F.L. Vertically aligned 1D ZnO nanostructures on bulk alloy substrates: Direct solution synthesis, photoluminescence, and field emission // *Journal of Physical Chemistry C*. 2007. V.111. N.13. P. 4990-4997.
34. Wahab R., Kaushik N.K., Verma A.K., Mishra A., Hwang I.H., Yang Y.B., Shin H.S., Kim Y.S. Fabrication and growth mechanism of ZnO nanostructures and their cytotoxic effect on human brain tumor U87, cervical cancer HeLa, and normal HEK cell, nanoplate, and urchin // *Journal of Biological Inorganic Chemistry*. 2011. V.16. P. 431-442.
35. Sun Y., Fox N.A., Fuge G.M., Ashfold M.N.R. Toward a single ZnO nanowire homojunction // *Journal of Physical Chemistry C*. 2010. V.114. P. 21338-21341.
36. Kim M.K., Yi D.K., Paik U. Tunable, flexible antireflection layer of ZnO nanowires embedded in PDMS // *Langmuir*. 2010. V.26. P. 7552-7554.
37. Joo J., Chow B.Y., Prakash M., Boyden E.S., Jacobson J.M. Face-selective electrostatic control of hydrothermal zinc oxide nanowire synthesis // *Nature materials*. 2011. V.10. P. 596-601.
38. Zheng Y.H., Zheng L.R., Zhan Y.Y., Lin X.Y., Zheng Q., Wei K.M. Ag/ZnO heterostructure nanocrystals: synthesis, characterization, and photocatalysis // *Inorganic Chemistry*. 2007. V.46. P. 6980-6986.
39. Yu H.D., Zhang Z.P., Han M.Y., Hao X.T., Zhu F.R. A General Low-Temperature Route for Large-Scale Fabrication of Highly Oriented ZnO Nanorod/

Nanotube Arrays // *Journal of the American Chemical Society*. 2005. V.127. P. 2378-2379.

40. Chu D.W., Masuda Y., Ohji T., Kato K. Facile Synthesis, Characterization of ZnO Nanotubes and Nanoflowers in an Aqueous Solution // *Journal of the American Ceramic Society*. 2010. V.93. N.3. P. 887-893.

41. Soosen Samuel M., Koshy J., Chandran A., George K.C. Electrical charge transport and dielectric response in ZnO nanotubes // *Current Applied Physics*. 2011. V.11. P. 1094-1099.

42. Lo S.S., Huang D. Morphological variation and Raman spectroscopy of ZnO hollow microspheres prepared by a chemical colloidal process // *Langmuir*. 2010. V. 26. P. 6762-6766.

43. Fang B., Zhang C.H., Wang G.F., Wang M.F., Ji Y.L. A glucose oxidase immobilization platform for glucose biosensor using ZnO hollow nanospheres // *Sensors and Actuators B*. 2011. V.155. P. 304-310.

44. Yang Y.C., Wang G.F., Li X.D. Water molecule-induced stiffening in ZnO nanobelts // *Nano Letters*. 2011. V.11. P. 2845-2848.

45. Peng Y., Xu A.W., Deng B., Antonietti M., Cölfen H. Polymer-Controlled Crystallization of Zinc Oxide Hexagonal Nanorings and Disks // *Journal of Physical Chemistry B*. 2006. V.110. P. 2988-2993.

46. Wang J.X., Wu C.M.L., Cheung W.S., Luo L.B., He Z.B., Yuan G.D., Zhang W.J., Lee C.S., Lee S.T. Synthesis of hierarchical porous ZnO disklike nanostructures for improved photovoltaic properties of dye-sensitized solar cells // *Journal of Physical Chemistry C*. 2010. V.114. P. 13157-13161.

47. Yu W., Pan C.X. Low temperature thermal oxidation synthesis of ZnO nanoneedles and the growth mechanism // *Materials Chemistry and Physics*. 2009. V.115. P. 74-79.

48. Pan A.L., Yu R.C., Xie S.S, Zhang Z.B., Jin C.Q., Zou B.S. ZnO flowers made up of thin nanosheets and their optical properties // *Journal of Crystal Growth*. 2005. V.282. P. 165-172.

49. Wang Y.X., Li X.Y., Wang N., Quan X., Chen Y.Y. Controllable synthesis of ZnO nanoflowers and their morphology-dependent photocatalytic activities // *Separation and Purification Technology*. 2008. V.62. P. 727-732.
50. Liu B., Zeng H.C. Fabrication of ZnO “Dandelions” via a Modified Kirkendall Process // *Journal of the American Chemical Society*. 2004. V.126. P. 16744-16746.
51. Zhang H., Wu J.B., Zhai C.X., Du N., Ma X.Y., Yang D.R. From ZnO nanorods to 3D hollow microhemispheres: solvothermal synthesis, photoluminescence and gas sensor properties // *Nanotechnology*. 2007. V.18. P. 455604(1)-455604(7).
52. Ashoka S., Chithaiah P., Thipperudraiah K.V., Chandrappa G.T. Nanostructural zinc oxide hollow spheres: A facile synthesis and catalytic properties // *Inorganica Chimica Acta*. 2010. V.363. P. 3442-3447.
53. Zhang J.D., Wang J.X., Zhou S.B., Duan K., Feng B., Weng J., Tang H.M., Wu P.Z. Ionic liquid-controlled synthesis of ZnO microspheres // *Journal of Materials Chemistry*. 2010. V.20. P. 9798-9804.
54. Ge L., Jing X.Y., Wang J., Wang J., Jamil S., Liu Q., Liu F.C., Zhang M.L. Trisodium citrate assisted synthesis of ZnO hollow spheres via a facile precipitation route and their application as gas sensor // *Journal of Materials Chemistry*. 2011. V.21. P. 10750-10754.
55. Gao X.D., Li X.M., Gao W., Qiu J.J., Gan X.Y., Wang C.L., Leng X. Nanocrystalline/nanoporous ZnO spheres, hexapods and disks transformed from zinc fluorohydroxide, their self-assembly and patterned growth // *CrystEngComm*. 2011. V.13. P. 4741-4747.
56. Fan J.B., Huang C., Jiang L., Wang S.T. Nanoporous microspheres: from controllable synthesis to health care applications // *Journal of Materials Chemistry B*. 2013. V.1. P. 2222-2235.
57. Vernardou D., Kenanakis G., Couris S., Koudoumas E., Kymakis E., Katsarakis N. pH effect on the morphology of ZnO nanostructures grown with aqueous chemical growth // *Thin Solid Films*. 2007. V.515. P. 8764-8767.

58. Sambath K., Saroja M., Venkatachalam M., Rajendran K., Muthukumarasamy N. Morphology controlled synthesis of ZnO nanostructures by varying pH // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2012. V.23. P. 431-436.
59. Pawar R.C., Shaikh J.S., Suryavanshi S.S., Patil P.S. Growth of ZnO nanodisk, nanospindles and nanoflowers for gas sensor: pH Dependency // *Current Applied Physics*. 2012. N.12. P. 778-783.
60. Zhang H., Yang D.R., Li S.Z., Ma X.Y., Ji Y.J., Xu J., Que D.L. Controllable growth of ZnO nanostructures by citric acid assisted hydrothermal process // *Materials Letters*. 2005. N.59. P. 1696-1700.
61. Qi L., Li H.S., Dong L. Simple synthesis of flower-like ZnO by a dextran assisted solution route and their photocatalytic degradation property // *Materials letters*. 2013. V.107. P. 354-356.
62. Shao S.F., Jia P.J., Liu S.C., Bai W. Stable field emission from rose-like zinc oxide nanostructures synthesized through a hydrothermal route // *Materials Letters*. 2008. V.62. P. 1200-1203.
63. He J.Q., Yin J., Liu D., Zhang L.X., Bie L.J. Effect of Al<sup>3+</sup> on synthesis and gas-sensing property of flowerlike ZnO nanostructure // *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*. 2013. V.29. N.5. P. 1045-1050.
64. Minaee H., Mousavi S.H., Haratizadeh H., De Oliveira P.W. Oxygen sensing properties of zinc oxide nanowires, nanorods, and nanoflowers: The effect of morphology and temperature // *Thin Solid Films*. 2013. V.545. P. 8-12.
65. Park J.K., Kim Y.J., Yeom J., Jeon J.H., Yi G.C., Je J.H., Hahn S.K. The Topographic Effect of Zinc Oxide Nanoflowers on Osteoblast Growth and Osseointegration // *Advanced Materials*. 2010. V.22. P. 4857-4861.
66. Deng G.C., Ding A.L., Cheng W.X., Zheng X.S., Qiu P.S. Two-dimensional zinc oxide nanostructure // *Solid State Communications*. 2005. V.134. P. 283-286.
67. Yang M., Pang G.S., Li J.X., Jiang L.F., Liang D.X., Feng S.H. Fabrication of Two-Dimensional ZnO Nanostructures from Nanoparticles // *Journal of Physical Chemistry C*. 2007. V.111. P. 17213-17220.

68. Cao X., Wang N., Wang L., Guo L. Porous ZnO nanobelts: synthesis, mechanism, and morphological evolutions // *Journal of Nanoparticle Research*. 2010. V.12. P. 143-150.
69. Tseng Y.H., Liu M.H., Kuo Y.W., Chen P.L., Chen C.T., Chen Y.F., Mou C.Y. Biomimetic ZnO plate twin-crystals periodical arrays // *Chemical Communications*. 2012. V.48. P. 3215-3217.
70. Won Il Park, Kim J.S., Yi G.C., Lee H.J. ZnO Nanorod Logic Circuits // *Advanced Materials*. 2005. V.17. P. 1393-1397.
71. Thundat T. Energetic materials Flexible approach pays off // *Nature nanotechnology*. 2008. V.3. P. 133-134.
72. Qin Y., Wang X.D., Wang Z.L. Microfibre-nanowire hybrid structure for energy scavenging // *Nature*. 2008. V.451. P. 809-813.
73. Yang R.S., Qin Y., Dai L.M., Wang Z.L. Power generation with laterally packaged piezoelectric fine wires // *Nature nanotechnology*. 2009. V.4. P. 34-39.
74. Baruah S., Jaisai M., Imani R., Nazhad M.M., Dutta J. Photocatalytic paper using zinc oxide Nanorods // *Science and Technology of Advanced Materials*. 2010. V.11. P. 055002(1)-055002(7).
75. Newton M.C., Leake S.L., Harder R., Robinson I.K. Three-dimensional imaging of strain in a single ZnO nanorod // *Nature materials*. 2010. V.9. P. 120-124.
76. Solanki P.R., Kaushik A., Agrawal V.V., Malhotra B.D. Nanostructured metal oxide-based biosensors // *NPG Asia Mater*. 2011. V.3. N.1. P. 17-24.
77. Jolivet J.P., Henry M., Livage J. *Metal Oxide Chemistry and Synthesis From Solution to Solid State*. John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England. 2000. P. 321.
78. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. *Химия и технология нанодисперсных оксидов*. М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. 309 с.
79. Fierro J.L.G. *Metal Oxides: Chemistry and Applications*. Boca Raton: CRC Taylor & Francis, 2006. P. 783.
80. Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. *Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем*. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 328 с.

81. Matijević E. Monodispersed Metal (Hydrous) Oxides-A Fascinating Field of Colloid Science // *Accounts of Chemical Research*. 1981. V.14. P. 22-29.
82. Andrés Vergés M., Serna C.J. Morphological characterization of ZnO powders by X-ray and IR spectroscopy // *Journal of Materials Science Letters*. 1988. V.7. P. 970-972.
83. Castellano M., Matijević E. Uniform Colloidal zinc compounds of various morphologies // *Chemistry of Materials*. 1989. V.1. N.1. P. 78-82.
84. Andrés Vergés M., Mifsud A., Serna C.J. Formation of rod-like zinc oxide microcrystals in homogeneous solutions // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1990. V.86. N.6. P. 959-963.
85. Matijević E. Preparation and properties of well-defined finely dispersed metals // *Faraday Discussions*. 1991. V.92. P. 229-239.
86. Matijević E. Preparation and properties of uniform size colloids // *Chemistry of Materials*. 1993. V.5. N.4. P. 412-426.
87. Zhong Q.P., Matijević E. Preparation of uniform zinc oxide colloids by controlled double-jet precipitation // *Journal of Materials Chemistry*. 1996. V.6. N.3. P. 443-447.
88. Guo L., Ji Y.L., Xu H.B., Simon P., Wu Z.Y. Regularly Shaped, Single-Crystalline ZnO Nanorods with Wurtzite Structure // *Journal of the American Chemical Society*. 2002. V.124. P. 14864-14865.
89. Xia Y.N., Yang P.D., Sun Y.G., Wu Y.Y., Mayers B., Gates B., Yin Y.D., Kim F., Yan H.Q. One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications // *Advanced Materials*. 2003. V.15. N.5. P. 353-389.
90. Małecka B., Drożdż-Cieśla E., Małecki A. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of zinc oxalate // *Thermochimica Acta*. 2004. V.423. P. 13-18.
91. Yi G.C., Wang C.R., Won Il Park. ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications // *Semiconductor Science and Technology*. 2005. V.20. P. S22-S34.
92. Wang Z.L., Song J.H. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays // *Science*. 2006. V.312. P. 242-246.

93. Грузинцев А.Н., Редькин А.Н., Маковой З.И., Якимов Е.Е., Бартхоу К. Случайная лазерная генерация вертикальных наностержней ZnO // Физика и техника полупроводников. 2007. Т.41. вып.6. С. 730-734.
94. Yang D.S., Lao C.S., Zewail A.H. 4D Electron Diffraction Reveals Correlated Unidirectional Behavior in Zinc Oxide Nanowires // Science. 2008. V.321. P. 1660-1664.
95. Кайдашев В.Е., Кайдашев Е.М., Peres M., Monteiro T., Correia M.R., Sobolev N.A. Оптические и структурные свойства наностержней ZnO, полученных методом импульсного лазерного напыления без катализатора // Журнал технической физики. 2009. Т.79. вып.11. С. 45-49.
96. Baruah S., Dutta J. Hydrothermal growth of ZnO nanostructures // Science and Technology of Advanced Materials. 2009. V.10. P. 013001(1)-013001(18).
97. Николаева Н.С., Иванов В.В., Шубин А.А. Синтез высокодисперсных форм оксида цинка: химическое осаждение и термолиз // Журнал Сибирского Федерального университета. Серия: Химия. 2010. Т.3. №.2. С. 153-173.
98. Xu S., Wang Z.L. One-Dimensional ZnO Nanostructures: Solution Growth and Functional Properties // Journal of Nanoparticle Research. 2011. V.4. N.11. P. 1013-1098.
99. Трошин А.В., Коваленко А.А., Дорофеев С.Г., Баранов А.Н. Сенсбилизация наностержней ZnO квантовыми точками CdSe // Неорганические материалы. 2012. Т.48. №.7. С. 1-8.
100. Han Z.Z., Liao L., Wu Y.T., Pan H.B., Shen S.F., Chen J.Z. Synthesis and photocatalytic application of oriented hierarchical ZnO flower-rod architectures // Journal of Hazardous Materials. 2012. V.217-218. P. 100-106.
101. Lin C.F., Lin M.S., Chen C.C., Tsai P.H., Wang F.H. Characterization of the well-aligned ZnO nanorod structure on a pulsed laser deposited AlZnO seed layer // Surface & Coatings Technology. 2013. V.231. P. 161-165.
102. Byrappa K., Ohachi T. Crystal growth technology (Eds: Scheel H.J., Fukuda T.). Jointly published with William Andrew Inc., Norwich, NY, 2003. P. 590.

103. Nickel N.H., Terukov E. Zinc Oxide-A Material for Micro- and Optoelectronic Applications. Springer, Dordrecht, The Netherlands, 2005. P. 240.
104. Dem'yanets L.N., Kostomarov D.V., Kuz'mina I.P. Chemistry and kinetics of ZnO growth from alkaline hydrothermal solutions // *Inorganic Materials*. 2002. V.38. N.2. P. 124-131.
105. Yamabi S., Imai H. Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions // *Journal of Materials Chemistry*. 2002. V.12. P. 3773-3778.
106. Govender K., Boyle D.S., Kenway P.B., O'Brien P. Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution // *Journal of Materials Chemistry*. 2004. V.14. P. 2575-2591.
107. Xu Z.X., Zhang J., Lin J.D., Chen H.B., Liao D.W. Synthesis of nanoscale ZnO Particles and its influence factors // *Journal of Xiamen University (Natural Science)*. 2002. V.41. N.4. P. 472-475.
108. Jitianu M., Goia D.V. Zinc oxide colloids with controlled size, shape, and structure // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. V.309. P. 78-85.
109. Zu Y., Li X.E., Fan A., Liu C.F. A study on preparation of nanometer-sized zinc oxide via precipitation method // *Journal of Northwest University (Natural Science Edition)*. 2011. V.31. N.3. P. 232-234.
110. Wang X.F., Zhao F.L., Xie P.B., Deng S.Z., Xu N.S., Wang H.Z. Surface emission characteristics of ZnO nanoparticles // *Chemical Physics Letters*. 2006. V.423. P. 361-365.
111. Xu H.J., Zhu Z.Z., Chen Y.P. Preparation of superfine particles of zinc oxide by precipitation method // *Journal of Wuxi University of Light Industry*. 2001. V.20. N.2. P. 174-185.
112. Zhang X.X., Wang X.J., Zhai G.J., Jiang J.Z. Nanometer ZnO Preparation through Basic Zinc Carbonate Calcination // *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*. 2002. V.18. N.10. P. 1037-1041.

113. Ye J., Zhou R.H., Zheng C.B., Sun Q., Lv Y., Li C.Y., Hou X.D. Size-controllable synthesis of spherical ZnO nanoparticles: Size- and concentration-dependent resonant light scattering // *Microchemical Journal*. 2012. V.100. P. 61-65.
114. Zhang S.C., Li X.G. Preparation of ZnO particles by precipitation transformation method and its inherent formation mechanisms // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2003. V.226. P. 35-44.
115. Spanhel L., Anderson M.A. Semiconductor Clusters in the Sol-Gel Process: Quantized Aggregation, Gelation, and Crystal Growth in Concentrated ZnO Colloids // *Journal of the American Chemical Society*. 1991. V.113. P. 2826-2833.
116. Meulenkamp E.A. Synthesis and Growth of ZnO Nanoparticles // *Journal of Physical Chemistry B*. 1998. V.102. P. 5566-5572.
117. Sakohara S., Ishida M., Anderson M.A. Visible Luminescence and Surface Properties of Nanosized ZnO Colloids Prepared by Hydrolyzing Zinc Acetate // *Journal of Physical Chemistry B*. 1998. V.102. P. 10169-10175.
118. Wong E.M., Hoertz P.G., Liang C.J., Shi B.M., Meyer G.J., Searson P.C. Influence of Organic Capping Ligands on the Growth Kinetics of ZnO Nanoparticles // *Langmuir*. 2001. V.17. P. 8362-8367.
119. Van Dijken A., Makkinje J., Meijerink A. The influence of particle size on the luminescence quantum efficiency of nanocrystalline ZnO particles // *Journal of Luminescence*. 2001. V.92. P. 323-328.
120. Xiong H.M., Zhao X., Chen J.S. New Polymer-Inorganic Nanocomposites: PEO-ZnO and PEO-ZnO-LiClO<sub>4</sub> Films // *Journal of Physical Chemistry B*. 2001. V.105. P. 10169-10174.
121. Pesika N.S., Stebe K.J., Searson P.C. Determination of the Particle Size Distribution of Quantum Nanocrystals from Absorbance Spectra // *Advanced Materials*. 2003. V.15. P. 1289-1291.
122. Tokumoto M.S., Pulcinelli S.H., Santilli C.V., Briois V. Catalysis and Temperature Dependence on the Formation of ZnO Nanoparticles and of Zinc

- Acetate Derivatives Prepared by the Sol-Gel Route // *Journal of Physical Chemistry B*. 2003. V.107. P. 568-574.
123. Hosono E., Fujihara S., Kimura T., Imai H. Non-Basic Solution Routes to Prepare ZnO Nanoparticles // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2004. V.29. P. 71-79.
124. Sun D.Z., Neil Everett W., Wong M.H., Sue H.J., Miyatake N. Tuning of the Dispersion of Ligand-Free ZnO Quantum Dots in Polymer Matrices with Exfoliated Nanoplatelets // *Macromolecules*. 2009. V.42. P. 1665-1671.
125. Tang X.S., Choo E.S.G., Li L., Ding J., Xue J.M. Synthesis of ZnO Nanoparticles with Tunable Emission Colors and Their Cell Labeling Applications // *Chemistry of Materials*. 2010. V.22. P. 3383-3388.
126. Vega-Poot A.G., Rodríguez-Gattorno G., Soberanis-Domínguez O.E., Patiño-Díaz R.T., Espinosa-Pesqueira M., Oskam G. The nucleation kinetics of ZnO nanoparticles from ZnCl<sub>2</sub> in ethanol Solutions // *Nanoscale*. 2010. V.2. P. 2710-2717.
127. Xiong H.M., Xu Y., Ren Q.G., Xia Y.Y. Stable Aqueous ZnO@Polymer Core-Shell Nanoparticles with Tunable Photoluminescence and Their Application in Cell Imaging // *Journal of the American Chemical Society*. 2008. V.130. P. 7522-7523.
128. Xiong H.M. Photoluminescent ZnO nanoparticles modified by polymers // *Journal of Materials Chemistry*. 2010. V.20. P. 4251-4262.
129. Taubert A., Glasser G., Palms D. Kinetics and Particle Formation Mechanism of Zinc Oxide Particles in Polymer-Controlled Precipitation from Aqueous Solution // *Langmuir*. 2002. V.18. P. 4488-4494.
130. Wang C.L., Shen E.H., Wang E.B., Gao L., Kang Z.K., Tian C.G., Lan Y., Zhang C. Controllable synthesis of ZnO nanocrystals via a surfactant-assisted alcohol thermal process at a low temperature // *Materials Letters*. 2005. V.59. P. 2867-2871.
131. Wu Y.L., Tok A.I.Y., Boey F.Y.C., Zeng X.T., Zhang X.H. Surface modification of ZnO nanocrystals // *Applied Surface Science*. 2007. V.253. P. 5473-5479.

132. Gao Y.F., Miao H.Y., Luo H.J., Nagai M. Precipitation of ZnO Powders from Aqueous Solutions with Water-Soluble Polymers // *Crystal Growth & Design*. 2008. V.8. N.7. P. 2187-2193.
133. Harunar Rashid M., Raula M., Bhattacharjee R.R., Mandal T.K. Low-temperature polymer-assisted synthesis of shape-tunable zinc oxide nanostructures dispersible in both aqueous and non-aqueous media // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009. V.339. P. 249-258.
134. Saliba S., Serrano C.V., Keilitz J., Kahn M.L., Mingotaud C., Haag R., Marty J. Hyperbranched Polymers for the Formation and Stabilization of ZnO Nanoparticles // *Chemistry of Materials*. 2010. V.22. P. 6301-6309.
135. Шапорев А.С., Ванецев А.С., Кирюхин Д.П., Соколов М.Н., Бузник В.М. Синтез полимерных композитов на основе золь ZnO, CeO<sub>2</sub> и Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2011. Т.13. №.3. С. 374-380.
136. Грицкова И.А., Гервальд А.Ю., Прокопов Н.И., Ширякина Ю.М., Серхачева Н.С. Синтез полимерных микросфер, содержащих неорганические наночастицы // *Вестник МИТХТ*. 2011. Т.6. №.5. С. 9-20.
137. Sun D.Z., Wong M.H., Sun L.Y., Li Y.T., Miyatake N., Sue H.J. Purification and stabilization of colloidal ZnO nanoparticles in methanol // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2007. V.43. P. 237-243.
138. Sharma S., Vyas R., Srivastava S., Vijay Y.K. Preparation and Characterization of Transparent ZnO/Polymethyl methacrylate Nanocomposites // *AIP Conference Proceedings*. 2011. V.1391. P. 627-629.
139. Kripal R., Gupta A.K., Srivastava R.K., Mishra S.K. Photoconductivity and photoluminescence of ZnO nanoparticles synthesized via co-precipitation method // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2011. V.79. P. 1605-1612.
140. Hu Z.S., Oskam G., Searson P.C. Influence of solvent on the growth of ZnO nanoparticles // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003. V.263. P. 454-460.

141. Lizandara-Pueyo C., Van den Berg M.W.E., De Toni A., Goes T., Polarz S. Nucleation and Growth of ZnO in Organic Solvents - an in Situ Study // *Journal of the American Chemical Society*. 2008. V.130. P. 16601-16610.
142. Khoza P.B., Moloto M.J., Sikhwivhilu L.M. The Effect of Solvents, Acetone, Water, and Ethanol, on the Morphological and Optical Properties of ZnO Nanoparticles Prepared by Microwave // *Journal of Nanotechnology*. 2012. V.2012. P. 1-6.
143. Wang H.Q., Li C.H., Zhao H.G., Liu J.R. Preparation of nano-sized flower-like ZnO bunches by a direct precipitation method // *Advanced Powder Technology*. 2013. V.24. P. 599-604.
144. Baruah S., Dutta J. pH-dependent growth of zinc oxide nanorods // *Journal of Crystal Growth*. 2009. V.311. P. 2549-2554.
145. Uma Sangari N., Chitra Devi S. Synthesis and characterization of nano ZnO rods via microwave assisted chemical precipitation method // *Journal of Solid State Chemistry*. 2013. V.197. P. 483-488.
146. Chen Z.Q., He W.W., Li Y.P., Huang Z.B., Li J. One-step Synthesis of ZnO Nanorods by Low-temperature Solution Method // *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*. 2007. V.23. N.1. P. 177-180.
147. Xie J., Li Y.T., Zhao W., Bian L., Wei Y. Simple fabrication and photocatalytic activity of ZnO particles with different morphologies // *Powder Technology*. 2011. V.207. P. 140-144.
148. Brayner R., Dahoumane S.A., Yéprémian C., Djediat C., Meyer M., Couté A., Fiévet F. ZnO Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Ecotoxicological Studies // *Langmuir*. 2010. V.26. N.9. P. 6522-6528.
149. Liu X.M., Zhou Y.C. Seed-mediated synthesis of uniform ZnO nanorods in the presence of polyethylene glycol // *Journal of Crystal Growth*. 2004. V.270. P. 527-534.

150. Li C.Y., Du X.D., Lu W., Liu K.L., Chang J.Z., Chen S.L., Yue D., Wang Z.L. Luminescent single-crystal ZnO nanorods: controlled synthesis through altering the solvents composition // *Materials Letters*. 2012. V.81. P. 229-231.
151. Kawano T., Imai H. Fabrication of ZnO nanoparticles with various aspect ratios through acidic and basic routes // *Crystal Growth & Design*. 2006. V.6. P. 1054-1056.
152. Kawano T., Imai H. A simple preparation technique for shape-controlled zinc oxide nanoparticles: Formation of narrow size-distributed nanorods using seeds in aqueous solutions // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2008. V.319. P. 130-135.
153. Tian Z.R., Voigt J.A., Liu J., McKenzie B., Mcdermott M.J., Rodriguez M.A., Konishi H., Xu H. Complex and oriented ZnO nanostructures // *Nature Materials*. 2003. V.2. P. 821-826.
154. Sugunan A., Warad H.C., Boman M., Dutta J. Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: Role of hexamine // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2006. V.39. P. 49-56.
155. Zhou Z.Y., Zhao Y.P., Cai Z.S. Low-temperature growth of ZnO nanorods on PET fabrics with two-step hydrothermal method // *Applied Surface Science*. 2010. V.256. P. 4724-4728.
156. Urgessa Z.N., Oluwafemi O.S., Olivier E.J., Neethling J.H., Botha J.R. Synthesis of well-aligned ZnO nanorods on silicon substrate at lower temperature // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. V.580. P. 120-124.
157. Heo S.N., Park K.Y., Seo Y.J., Ahmed F., Anwar M.S., Koo B.H. Effect of Solution Concentration on the Functional Properties of ZnO Nanostructures: Role of Hexamethylenetetramine // *Electronic Materials Letters*. 2013. V.9. N.3. P. 261-265.
158. Liu B., Zeng H.C. Room temperature solution synthesis of monodispersed single-crystalline ZnO nanorods and derived hierarchical nanostructures // *Langmuir*. 2004. V.20. P. 4196-4204.

159. Zhang J.W., Wang W., Zhu P.L., Chen J.M., Zhang Z.J., Wu Z.S. Synthesis of small diameter ZnO nanorods via refluxing route in alcohol-water mixing solution containing zinc salt and urea // *Materials Letters*. 2007. V.61. P. 592-594.
160. Li F.J., Li C., Zhang X.L., Wu Z.Y., Zhu W.J. Controllable Preparation of ZnO Nanocrystallites in Various Alcoholic Solvents // *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*. 2012. V.31. N.1. P. 145-149.
161. Zhang X.L., Kim Y.H., Kang Y.S. Low-temperature synthesis and shape control of ZnO nanorods // *Current Applied Physics*. 2006. V.6. P. 796-800.
162. Ashfold M.N.R., Doherty R.P., Ndifor-Angwafor N.G., Riley D.J., Sun Y. The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures // *Thin Solid Films*. 2007. V.515. P. 8679-8683.
163. Greene L.E., Yuhas B.D., Law M., Zitoun D., Yang P.D. Solution-grown zinc oxide nanowires // *Inorganic Chemistry*. 2006. V.45. N.19. P. 7535-7543.
164. Ranjith K.S., Rajendra Kumar R.T. Morphology Dependent Photocatalytic Properties of ZnO Nanostructures // *AIP Conference Proceedings*. 2011. V.1349. P. 431-432.
165. Khusaimi Z., Amizam S., Mamat M.H., Sahdan M.Z., Ahmad M.K., Abdullah N., Rusop M. Controlled Growth of Zinc Oxide Nanorods by Aqueous-Solution Method // *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. 2010. V.40. N.3. P. 190-194.
166. Zhou Z.Z., Deng Y.L. Kinetics Study of ZnO Nanorod Growth in Solution // *Journal of Physical Chemistry C*. 2009. V.113. P. 19853-19858.
167. Шапорев А.С., Цзэн Х., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. Механизм образования высокодисперсного оксида цинка при гомогенном гидролизе нитрата цинка в присутствии гексаметилентетрамина // *Доклады Академии наук*. 2009. Т.426. №.2. С. 194-197.
168. Liu Y., Zhou J.E., Larbot A., Persin M. Preparation and characterization of nano-zinc oxide // *Journal of Materials Processing Technology*. 2007. V.189. P. 379-383.

169. Bitenc M., Marinšek M., Crnjak Orel Z. Preparation and characterization of zinc hydroxide carbonate and porous zinc oxide particles // *Journal of the European Ceramic Society*. 2008. V.28. P. 2915-2921.
170. Bitenc M., Podbršček P., Orel Z.C., Cleveland M.A., Paramo J.A., Peters R.M., Strzhemechny Y.M. Correlation between Morphology and Defect Luminescence in Precipitated ZnO Nanorod Powders // *Crystal Growth & Design*. 2009. V.9. N.2. P. 997-1001.
171. Gedye R., Smith F., Westaway K., Ali H., Baldisera L., Laberge L., Rousell J. The use of microwave ovens for rapid organic synthesis // *Tetrahedron Letters*. 1986. V.27. N.3. P. 279-282.
172. Baruah S., Rafique R.F., Dutta J. Visible Light Photocatalysis by tailoring crystal defects in Zinc Oxide nanostructures // *NANO: Brief Reports and Reviews*. 2008. V.3. N.5. P. 399-407.
173. Zhu Y.J., Wang W.W., Qi R.J., Hu X.L. Microwave-Assisted Synthesis of Single-Crystalline Tellurium Nanorods and Nanowires in Ionic Liquids // *Angewandte Chemie International Edition*. 2004. V.43. P. 1410-1414.
174. Tsuji M., Hashimoto M., Nishizawa Y., Kubokawa M., Tsuji T. Microwave-Assisted Synthesis of Metallic Nanostructures in Solution // *Chemistry - A European Journal*. 2005. V.11. P. 440-452.
175. Sakagami N. Hydrothermal growth and characterization of ZnO single crystals of high purity // *Journal of Crystal Growth*. 1990. V.99. P. 905-909.
176. Trindade T., Pedrosa de Jesus J.D., O'Brien P. Preparation of Zinc oxide and Zinc sulfide powders by controlled precipitation from aqueous solution // *Journal of Materials Chemistry*. 1994. V.4. P. 1611-1617.
177. Yoshida T., Tochimoto M., Schlettwein D., Wöhrle D., Sugiura T., Minoura H. Self-assembly of zinc oxide thin films modified with tetrasulfonated metallophthalocyanines by one-step electrodeposition // *Chemistry of Materials*. 1999. V.11. P. 2657-2667.

178. Vayssieres L. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions // *Advanced Materials*. 2003. V.15. N.5. P. 464-466.
179. Hsu K.C., Liao J.D., Fu Y.S. Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods using the HMT Surfactant // *Integrated Ferroelectrics*. 2013. V.143. P. 97-106.
180. Bai S.L., Liu X., Li D.Q., Chen S., Luo R.X., Chen A.F. Synthesis of ZnO nanorods and its application in NO<sub>2</sub> sensors // *Sensors and Actuators B*. 2011. V.153. P. 110-116.
181. Li F., Hu L., Li Z., Huang X.T. Influence of temperature on the morphology and luminescence of ZnO micro and nanostructures prepared by CTAB-assisted hydrothermal method // *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. V.465. P. L14-L19.
182. Wu L.L., Wu Y.S. Synthesis and optical characteristic of ZnO nanorod // *Journal of Materials Science*. 2007. V.42. P. 406-408.
183. Sun X.M., Chen X., Deng Z.X., Li Y.D. A CTAB-assisted hydrothermal orientation growth of ZnO nanorods // *Materials Chemistry and Physics*. 2002. V.78. P. 99-104.
184. Ni Y.H., Wei X.W., Ma X., Hong J.M. CTAB assisted one-pot hydrothermal synthesis of columnar hexagonal-shaped ZnO crystals // *Journal of Crystal Growth*. 2005. V.283. P. 48-56.
185. Xu H.Y., Wang H., Zhang Y.C., Wang S., Zhu M.K., Yan H. Asymmetric twinning crystals of Zinc oxide formed in a hydrothermal process // *Crystal Research and Technology*. 2003. V.38. P. 429-432.
186. Rai P., Tripathy S.K., Park N.H., Yu Y.T. Hydrothermal Synthesis, Characterization and Optical Property of Single Crystal ZnO Nanorods // *AIP Conference Proceedings*. 2009. V.1147. P. 152-159.
187. Shah M.A., Al-Marzouki F.M. Zinc Oxide Nanorods Prepared in Mixed Solvents // *Materials Sciences and Applications*. 2010. V.1. P. 77-80.
188. Liu B., Zeng H.C. Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm // *Journal of the American Chemical Society*. 2003. V.125. P. 4430-4431.

189. Cheng B., Samulski E.T. Hydrothermal synthesis of one dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios // *Chemical Communications*. 2004. P. 986-987.
190. Yin M.L., Liu M.D., Liu S.Z. Development of an alcohol sensor based on ZnO nanorods synthesized using a scalable solvothermal method // *Sensors and Actuators B*. 2013. V.185. P. 735-742.
191. Topnani N., Hamplová V., Kašpar M., Novotná V., Gorecka E. Synthesis, characterisation and functionalisation of ZnO and TiO<sub>2</sub> nanostructures: used as dopants in liquid crystal polymers // *Liquid Crystals*. 2014. V.41. N.1. P. 91-100.
192. Parawee T., Okorn M., Suphot P., Varong P., Piyasan P. Preparation of ZnO nanorod by solvothermal reaction of zinc acetate in various alcohols // *Ceramics International*. 2008. V.34. P. 57-62.
193. Zhang J., Sun L.D., Liao C.S., Yan C.H. A simple route towards tubular ZnO // *Chemical Communications*. 2002. P. 262-263.
194. Wang Z., Qian X.F., Yin J., Zhu Z.K. Large-scale fabrication of tower-like, flower-like, and tube-like ZnO arrays by a simple chemical solution route // *Langmuir*. 2004. V.20. P. 3441-3448.
195. Sun Y., Fuge G.M., Fox N.A., Riley D.J., Ashfold M.N.R. Synthesis of aligned arrays of ultrathin ZnO nanotubes on a Si wafer coated with a thin ZnO film // *Advanced Materials*. 2005. V.17. P. 2477-2481.
196. Yang A.L., Cui Z.L. ZnO layer and tubular structures synthesized by a simple chemical solution route // *Materials Letters*. 2006. V.60. P. 2403-2405.
197. Tong Y.H., Liu Y.C., Shao C.L., Liu Y.X., Xu C.S., Zhang J.Y., Lu Y.M., Shen D.Z., Fan X.W. Growth and optical properties of faceted hexagonal ZnO nanotubes // *Journal of Physical Chemistry B*. 2006. V.110. P. 14714-14718.
198. Tong Y.H., Liu Y.C., Dong L., Zhao D.X., Zhang J.Y., Lu Y.M., Shen D.Z., Fan X.W. Growth of ZnO nanostructures with different morphologies by using hydrothermal technique // *Journal of Physical Chemistry B*. 2006. V.110. P. 20263-20267.

199. Jiang H., Hu J.Q., Gu F., Li C.Z. Self-assembly of solid or tubular ZnO rods into twinning microprisms via a hydrothermal route // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V.478. P. 550-553.
200. Yang J.H., Zheng J.H., Zhai H.J., Yang L.L., Zhang Y.J., Lang J.H., Gao M. Growth mechanism and optical properties of ZnO nanotube by the hydrothermal method on Si substrates // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V.475. P. 741-744.
201. Liu W.J., Meng X.Q., Zheng Y., Xia W. Synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanorods and nanotubes // *Applied Surface Science*. 2010. V.257. P. 677-679.
202. Li Q.C., Kumar V., Li Y., Zhang H.T., Marks T.J., Chang R.P.H. Fabrication of ZnO nanorods and nanotubes in aqueous solutions // *Chemistry of Materials*. 2005. V.17. P. 1001-1006.
203. Yu L.G., Zhang G.M., Li S.Q., Xi Z.H., Guo D.Z. Fabrication of arrays of zinc oxide nanorods and nanotubes in aqueous solution under an external voltage // *Journal of Crystal Growth*. 2007. V.299. P. 184-188.
204. Xi Y., Song J.H., Xu S., Yang R.S., Gao Z.Y., Hu C.G., Wang Z.L. Growth of ZnO nanotube arrays and nanotube based piezoelectric nanogenerators // *Journal of Materials Chemistry*. 2009. V.19. P. 9260-9264.
205. Israr M.Q., Sadaf J.R., Yang L.L., Nur O., Willander M., Palisaitis J., Persson P.O.Å. Trimming of aqueous chemically grown ZnO nanorods into ZnO nanotubes and their comparative optical properties // *Applied Physics Letters*. 2009. V.95. P. 073114(1)-073114(3).
206. Zhang B.P., Binh N.T., Wakatsuki K., Usami N., Segawa Y. Low-temperature growth of single-crystalline ZnO tubes on sapphire (0001) substrates // *Applied Physics A*. 2004. V.79. P. 1711-1714.

207. She G.W., Zhang X.H., Shi W.S., Fan X., Chang J.C. Electrochemical/chemical synthesis of highly-oriented single crystal ZnO nanotube arrays on transparent conductive substrates // *Electrochemistry Communications*. 2007. V.9. P. 2784-2788.
208. Yu K., Jin Z.G., Liu X.X., Zhao J., Feng J.Y. Shape alterations of ZnO nanocrystal arrays fabricated from  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  solutions // *Applied Surface Science*. 2007. V.253. P. 4072-4078.
209. Elias J., Tena-Zaera R., Wang G.Y., Lévy-Clément C. Conversion of ZnO nanowires into nanotubes with tailored dimensions // *Chemistry of Materials*. 2008. V.20. P. 6633-6637.
210. She G.W., Zhang X.H., Shi W.S., Fan X., Chang J.C., Lee C.S., Lee S.T., Liu C.H. Controlled synthesis of oriented single-crystal ZnO nanotube arrays on transparent conductive substrates // *Applied Physics Letters*. 2008. V.92. P. 053111(1)-053111(3).
211. Bai S.L., Chen L.Y., Chen S., Luo R.X., Li D.Q., Chen A.F., Liu C.C. Reverse microemulsion in situ crystallizing growth of ZnO nanorods and application for  $\text{NO}_2$  sensor // *Sensors and Actuators B*. 2014. V.190. P. 760-767.
212. Lim S.K., Hwang S.H., Kim S., Park H. Preparation of ZnO nanorods by microemulsion synthesis and their application as a CO gas sensor // *Sensors and Actuators B*. 2011. V.160. P. 94-98.
213. Shioi A., Harada M., Takahashi H., Adachi M. Protein extraction in a tailored reversed micellar system containing nonionic surfactants // *Langmuir*. 1997. V.13. P. 609-616.
214. Ahmad T., Vaidya S., Sarkar N., Ghosh S., Ganguli A.K. Zinc oxalate nanorods: a convenient precursor to uniform nanoparticles of ZnO // *Nanotechnology*. 2006. V.17. P. 1236-1240.
215. Lim S.K., Hwang S.H., Kim S. Microemulsion synthesis and characterization of aluminum doped ZnO nanorods // *Crystal Research and Technology*. 2010. V.45. N.7. P. 771-775.
216. Zhang J., Sun L.D., Pan H.Y., Liao C.S., Yan C.H. ZnO nanowires fabricated by

- a convenient route // *New Journal of Chemistry*. 2002. V.26. P. 33-34.
217. Zhang J., Sun L.D., Jiang X.C., Liao C.S., Yan C.H. Shape Evolution of One-Dimensional Single-Crystalline ZnO Nanostructures in a Microemulsion System // *Crystal Growth & Design*. 2004. V.4. N.2. P. 309-313.
218. Lv Y.Z., Zhang Y.H., Li C.P., Ren L.R., Guo L., Xu H.B., Ding L., Yang C.L., Ge W.K., Yang S.H. Temperature-dependent photoluminescence of ZnO nanorods prepared by a simple solution route // *Journal of Luminescence*. 2007. V.122-123. P. 816-818.
219. Yin M., Gu Y., Kuskovsky I.L., Andelman T., Zhu Y.M., Neumark G.F., O'Brien S. Zinc Oxide Quantum Rods // *Journal of the American Chemical Society*. 2004. V.126. P. 6206-6207.
220. Jia X.D., Lu F., Liu Y., Zhu J.J. Synthesis of Flower-like Zinc Oxide Nanocrystals and Their Electrochemical Biosensing // *Chinese Journal Of Inorganic Chemistry*. 2011. V.27. N.6. P. 1150-1154.
221. Cunha D.M., Souza F.L. Facile synthetic route for producing one-dimensional zinc oxide nanoflowers and characterization of their optical properties // *Journal of Alloys and Compounds*. 2013. N.577. P. 158-164.
222. Shang T.M., Sun J.H., Zhou Q.F., Guan M.Y. Controlled synthesis of various morphologies of nanostructured zinc oxide: flower, nanoplate, and urchin // *Crystal Research and Technology*. 2007. V.42. N.10. P. 1002-1006.
223. Li P., Liu H., Zhang Y.F., Wei Y., Wang X.K. Synthesis of flower-like ZnO microstructures via a simple solution route // *Materials Chemistry and Physics*. 2007. V.106. P. 63-69.
224. Yu N., Dong B., Yu W.W., Hu B.Y., Zhang Y.Q., Cong Y. Investigations of ZnO nanostructures grown on patterned sapphire using different precursors in aqueous solutions // *Applied Surface Science*. 2012. V.258. P. 5729-5732.
225. Peng W.Q., Qu S.C., Cong G.W., Wang Z.G. Synthesis and Structures of Morphology-Controlled ZnO Nano- and Microcrystals // *Crystal Growth & Design*. 2006. V.6. N.6. P. 1518-1522.

226. Xie F., Centeno A., Zou B., Ryan M.P., Jason Riley D., Alford N.M. Tunable synthesis of ordered Zinc Oxide nanoflower-like arrays // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013. V.395. P. 85-90.
227. Zhang H.X., Feng J., Wang J., Zhang M.L. Preparation of ZnO nanorods through wet chemical method // *Materials Letters*. 2007. V.61. P. 5202-5205.
228. Jang J.M., Kim C.R., Ryu H., Razeghi M., Jung W. ZnO 3D flower-like nanostructure synthesized on GaN epitaxial layer by simple route hydrothermal process // *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. V.463. P. 503-510.
229. Kajbafvala A., Ghorbani H., Paravar A., Samberg J.P., Kajbafvala E., Sadrnezhad S.K. Effects of morphology on photocatalytic performance of Zinc oxide nanostructures synthesized by rapid microwave irradiation methods // *Superlattices and Microstructures*. 2012. V.51. P. 512-522.
230. Zhang J., Sun L.D., Yin J.L., Su H.L., Liao C.S., Yan C.H. Control of ZnO Morphology via a Simple Solution Route // *Chemistry of Materials*. 2002. V.14. P. 4172-4177.
231. Raula M., Rashid M.H., Paira T.K., Dinda E., Mandal T. Ascorbate-Assisted Growth of Hierarchical ZnO Nanostructures: Sphere, Spindle, and Flower and Their Catalytic Properties // *Langmuir*. 2010. V.26. P. 8769-8782.
232. Gao X.D., Li X.M., Yu W.D. Flowerlike ZnO nanostructures via hexamethylenetetramine-assisted thermolysis of zinc-ethylenediamine complex // *Journal of Physical Chemistry B*. 2005. V.109. P. 1155-1161.
233. Jana A., Bandyopadhyay N.R., Sujatha Devi P. Formation and assembly of blue emitting water lily type ZnO flowers // *Solid State Sciences*. 2011. V.13. P. 1633-1637.
234. Jung H.J., Lee S., Choi H.C., Choi M.Y. Various shaped-ZnO nanocrystals via low temperature synthetic methods: Surfactant and pH dependence // *Solid State Sciences*. 2013. V.21. P. 26-31.

235. Gao X.Q., Zhao H., Wang J.D., Su X.T., Xiao F. Morphological evolution of flower-like ZnO microstructures and their gas sensing properties // *Ceramics International*. 2013. V.39. P. 8629-8632.
236. Liu Y.Q., Zhou Y., Chen S.G., Ying R.M. Preparation of flower-like ZnO nanocrystals using polyurethane as template // *Journal of Central South University (Science and Technology)*. 2009. V.40. N.5. P. 1259-1264.
237. Dakhlaoui A., Jendoubi M., Smiri L.S., Kanaev A., Jouini N. Synthesis, characterization and optical properties of ZnO nanoparticles with controlled size and morphology // *Journal of Crystal Growth*. 2009. V.311. P. 3989-3996.
238. Xie J., Li P., Wang Y.J., Wei Y. Synthesis of needle- and flower-like ZnO microstructures by a simple aqueous solution route // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2009. V.70. P. 112-116.
239. Zhou H.F., Hou Q.L., Yi R., Liu X.H. Microwave-assisted solution-based synthesis of flower-like ZnO microcrystals // *Journal of Central South University (Science and Technology)*. 2011. V.42. N.1. P. 67-72.
240. Zhang Y.H., Tian Y.W., Shao Z.C., Li H.L. Synthesis and Controlled Growth of Flowerlike ZnO Nanocrystals // *The Chinese Journal of Process Engineering*. 2006. V.6. N.2. P. 215-218.
241. Mavundla S.E., Malgas G.F., Motaung D.E., Iwuoha E.I. Synthesis of flower-like zinc oxide and polyaniline with worm-like morphology and their applications in hybrid solar cells // *Crystal Research and Technology*. 2012. V.47. N.5. P. 553-560.
242. Justin Raj C., Joshi R.K., Varma K.B.R. Synthesis from zinc oxalate, growth mechanism and optical properties of ZnO nano/micro structures // *Crystal Research and Technology*. 2011. V.46. P. 1181-1188.
243. Yang Z.X., Zhong W., Au C.T., Wang J.Y., Du Y.W. An environment-benign solvothermal method for the synthesis of flower-like hierarchical nickel and zinc compounds and their transformation to nanoporous NiO and ZnO // *CrystEngComm*. 2011. V.13. P. 1831-1837.

244. McBride R.A., Kelly J.M., McCormack D.E. Growth of well-defined ZnO microparticles by hydroxide ion hydrolysis of zinc salts // *Journal of Materials Chemistry*. 2003. V.13. P. 1-7.
245. Xiao Q., Huang S.P., Zhang J., Xiao C., Tan X.K. Sonochemical synthesis of ZnO nanosheet // *Journal of Alloys and Compounds*. 2008. V.459. P. L18-L22.
246. Jang J.H., Park J.H., Oh S.G. Effects of dodecyl sulfate anionic surfactants on the crystal growth of ZnO through hydrothermal process // *Journal of Ceramic Processing Research*. 2009. V.10. P. 783-790.
247. Park D.K., Lee S.J., Lee J.H., Choi M.Y., Han S.W. Effect of polymeric stabilizers on the catalytic activity of Pt nanoparticles synthesized by laser ablation // *Chemical Physics Letters*. 2010. V.484. P. 254-257.
248. Karakoti A.S., Das S., Thevuthasan S., Seal S. PEGylierte anorganische Nanopartikel // *Angewandte Chemie*. 2011. V.123. P. 2024-2040.
249. Genki S., Sou H., Tomohiro A. Synthesis of ZnO nanoflowers by solution plasma // *Materials Chemistry and Physics*. 2011. V.130. P. 79-83.
250. Гусев А.В., Маилян К.А., Пebaлк А.В., Рыжиков И.А., Чвалун С.Н. Перспективы применения наноструктурированных полимерных и нанокомпозитных пленок на основе поли-п-ксилилена для микро-, опто- и наноэлектроники // *Радиотехника и электроника*. 2009. Т.54. №.7. С. 875-886.
251. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
252. Zhang X.H., Xu W.J. Application of Inorganic Nano-particles in Epoxy Resin Toughening // *Polymer bulletin*. 2005. V.6. P. 100-112.
253. Yang Y., Li Y.Q., Fu S.Y., Xiao H.M. Transparent and Light-Emitting Epoxy Nanocomposites Containing ZnO Quantum Dots as Encapsulating Materials for Solid State Lighting // *Journal of Physical Chemistry C*. 2008. V.112. P. 10553-10558.
254. Vaia R.A., Vasudevan S., Krawiec W., Scanlon L.G., Giannelis E.P. New polymer electrolyte nanocomposites: Melt intercalation of poly (ethylene oxide) in mica-type silicates // *Advanced Materials*. 1995. V.7. N.2. P. 154-156.

255. Croce F., Appetecchi G.B., Persi L., Scrosati B. Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries // *Nature*. 1998. V.394. P. 456-458.
256. Dong Y., Chaudhary D., Ploumis C., Lau K.T. Correlation of mechanical performance and morphological structures of epoxy micro/nanoparticulate composites // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2011. V.42. P. 1483-1492.
257. Mallakpour S., Madani M. Use of silane coupling agent for surface modification of zinc oxide as inorganic filler and preparation of poly(amide-imide)/zinc oxide nanocomposite containing phenylalanine moieties // *Bulletin of Materials Science*. 2012. V.35. N.3. P. 333-339.
258. Tsubokawa N., Kogure A. Surface grafting of polymers onto inorganic ultrafine particles: reaction of functional polymers with acid anhydride groups introduced onto inorganic ultrafine particles // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1991. V.29. N.5. P. 697-702.
259. Prucker O., R uhe J. Mechanism of radical chain polymerizations initiated by Azo compounds covalently bound to the surface of spherical particles // *Macromolecules*. 1998. V.31. P. 602-613.
260. Lee J., Sundar V.C., Heine J.R., Bawendi M.G., Jensen K.F. Full Color Emission from II-VI Semiconductor Quantum Dot-Polymer Composites // *Advanced Materials*. 2000. V.12. N.15. P. 1102-1105.
261. Bekiari V., Lianos P., Stangar U.L., Orel B., Judeinstein P. Optimization of the Intensity of Luminescence Emission from Silica/Poly(ethylene oxide) and Silica /Poly(propylene oxide) Nanocomposite Gels // *Chemistry of Materials*. 2000. V.12. N.10. P. 3095-3099.
262. Qi L., C ölfen H., Antonietti M. Synthesis and Characterization of CdS Nanoparticles Stabilized by Double-Hydrophilic Block Copolymers // *Nano Letters*. 2001. V.1. N.2. P. 61-65.
263. Wang J.Y., Chen W., Liu A.H., Lu G., Zhang G., Zhang J.H., Yang B. Controlled Fabrication of Cross-Linked Nanoparticles/Polymer Composite Thin

- Films through the Combined Use of Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization and Gas/Solid Reaction // Journal of the American Chemical Society. 2002. V.124. P. 13358-13359.
264. Zhang H., Cui Z.C., Wang Y., Zhang K., Ji X.L., Lü C.L., Yang B., Gao M.Y. From Water-Soluble CdTe Nanocrystals to Fluorescent Nanocrystal-Polymer Transparent Composites Using Polymerizable Surfactants // Advanced Materials. 2003. V.15. N.10. P. 777-780.
265. Lavine M.S. Capturing Polymer Nanoparticles // Science. 2004. V.303. P. 927.
266. Tang E.J., Liu H., Sun L.M., Zheng E.L., Cheng G.X. Fabrication of zinc oxide/poly(styrene) grafted nanocomposite latex and its dispersion // European Polymer Journal. 2007. V.43. P. 4210-4218.
267. Maurice Morton Ed., Van Nostrand Reinhold. Rubber technology, third edition. New York, 1987. P. 638.
268. Небукина Е.Г., Хохлов Э.М., Запорожец М.А., Витухновский А.Г., Губин С.П. Сравнительное изучение структурных и спектральных характеристик дисперсных систем из наночастиц ZnO в изопропанолe и в матрице полиэтилена // Неорганические материалы. 2011. Т.47. №.2. С. 183-187.
269. Кособудский И.Д., Ушаков Н.М., Юрков Г.Ю., Запис К.В., Кочубей В.И., Баранов Д.А., Доценко И.П., Журавлева М.Н., Пономарева К.Ю., Губин С.П. Синтез и структура композиционных материалов на основе наночастиц оксида цинка в полиэтиленовой матрице // Неорганические материалы. 2005. Т.41. №.11. С. 1330-1335.
270. Запис К.В., Кособудский И.Д., Ушаков Н.М., Журавлева М.Н. Наночастицы оксидов металлов в полиэтиленовой матрице // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2004. Т.2. №.1(3). С. 8-14.
271. Kobitskaya E., Ekinici D., Manzke A., Plettl A., Wiedwald U., Ziemann P., Biskupek J., Kaiser U., Ziener U., Landfester K. Narrowly Size Distributed Zinc-

- Containing Poly(acrylamide) Latexes via Inverse Miniemulsion Polymerization // *Macromolecules*. 2010. V.43. P. 3294-3305.
272. Demir M.M., Koynov K., Akbey Ü., Bubeck C., Park I., Lieberwirth I., Wegner G. Optical Properties of Composites of PMMA and Surface-Modified Zincite Nanoparticles // *Macromolecules*. 2007. V.40. N.4. P. 1089-1100.
273. Галимова Е.М., Дорожкин В.П., Кочнев А.М. Влияние механоактивированных оксида цинка и дифенилгуанидина на кинетику серной вулканизации изопренового каучука // *Вестник Казанского технологического университета*. 2011. №.19. С. 144-147.
274. Sahoo S., Bhowmick A.K. Influence of ZnO nanoparticles on the cure characteristics and mechanical properties of carboxylated nitrile rubber // *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. V.106. P. 3077-3083.
275. Przybyszewska M., Zaborski M. The effect of zinc oxide nanoparticle morphology on activity in crosslinking of carboxylated nitrile elastomer // *eXPRESS Polymer Letters*. 2009. V.3. N.9. P. 542-552.
276. Гадельшин Р.Н., Хакимуллин Ю.Н., Хусаинов А.Д., Дресвянников А.Ф., Петрова Е.В. Влияние наноразмерного оксида цинка на свойства силоксановых резин // *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. Т.15. №.12. С. 80-82.
277. Баннов А.Г. Влияние нановолокнистого углеродного наполнителя на электрофизические свойства и термоокислительную стабильность эпоксидных композитов: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М., 2012. 18 с.
278. Li Y.Q., Fu S.Y., Mai Y.W. Preparation and characterization of transparent ZnO/epoxy nanocomposites with high-UV shielding efficiency // *Polymer*. 2006. V.47. P. 2127-2132.
279. Li Y.Q., Yang Y., Fu S.Y. Photo-stabilization properties of transparent inorganic UV-filter/epoxy nanocomposites // *Composites Science and Technology*. 2007. V.67. P. 3465-3471.

280. Sun D.Z., Sue H.J., Miyatake N. Optical Properties of ZnO Quantum Dots in Epoxy with Controlled Dispersion // *Journal of Physical Chemistry C*. 2008. V.112. P. 16002-16010.
281. Luo Y.S., Yang J.P., Dai X.J., Yang Y., Fu S.Y. Preparation and Optical Properties of Novel Transparent Al-Doped-ZnO/Epoxy Nanocomposites // *Journal of Physical Chemistry C*. 2009. V.113. P. 9406-9411.
282. Михайлов М.М., Нецименко В.В. Спектры диффузного отражения в ближней ИК-области как метод анализа поверхности порошков ZnO, модифицированных наночастицами // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2009. №.8. С. 88-94.
283. Smaoui H., Mir L.E.L., Guermazi H., Agnel S., Toureille A. Study of dielectric relaxations in zinc oxide-epoxy resin nanocomposites // *Journal of Alloys and Compounds*. 2009. V.477. P. 316-321.
284. Серцова А.А., Субчева Е.Н., Юртов Е.В. Синтез и исследование формирования структуры слоистых двойных гидроксидов на основе Mg, Zn, Cu и Al // *Журнал неорганической химии*. 2015. Т.60. №.1. С. 1-10.
285. Тренисова А.Л., Ахматова О.В., Смотрова С.А., Горбунова И.Ю., Кербер М.Л., Осипчик В.С., Плотникова Е.П. Изучение влияния монтмориллонита на процесс отверждения эпоксидного олигомера диаминдифинилсульфоном // *Пластические массы*. 2011. №.4. С. 45-48.
286. ГОСТ 6709-72. Вода дистиллированная. Технические условия. М., 1974.
287. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. 3-е изд., перераб. и доп. Л.: Химия, 1991. 432 с.
288. Химическая энциклопедия. Т.5. М.: Советская энциклопедия, 1999. 527 с.
289. Сидоров О.И., Милехин Ю.М., Сидорова Н.И., Журба А.А. Исследование закономерностей отверждения компаунда на основе хлорсодержащего эпоксидного олигомера // *Энциклопедия инженера-химика*. 2012. №.4. С. 16-23.
290. Schmidt-Mende L., MacManus-Driscoll J.L. ZnO-nanostructures, defects, and devices // *Materials Today*. 2007. V.10. N.5. P. 40-48.

291. Xu S., Shen Y., Ding Y., Wang Z.L. Growth and transfer of monolithic horizontal ZnO nanowire superstructures onto flexible substrates // *Advanced Functional Materials*. 2010. V.20. P. 1493-1497.
292. Hu J.Q., Li Q., Wong N.B., Lee C.S., Lee S.T. Synthesis of Uniform Hexagonal Prismatic ZnO Whiskers // *Chemistry of Materials*. 2002. V.14. P. 1216-1219.

## Благодарность

Хотелось бы выразить искреннюю признательность и благодарность:

- научному руководителю Юртову Евгению Васильевичу за помощь на всех этапах выполнения диссертации;
- сотрудникам кафедры наноматериалов и нанотехнологий:
  - к.х.н., доценту Мурадовой Айтан Галандаровне,
  - аспиранту Авдеевой Альбине Валерьевне,
  - студентам Вдовину Александру Ильичу и Зайцевой Марии Павловне за помощь и сотрудничество при выполнении данной работы;
- начальнику отдела ФГУП ФЦДТ «Союз» (г. Дзержинск) к.х.н. Сидорову О.И. и ведущему инженеру-технологу Журбе А.А. за помощь в проведении испытаний полученных образцов нанокompозитов;
- Начальнику сектора ОАО «Композит» (г. Королёв) Страполовой В.Н. за помощь в проведении испытаний полученных образцов на основе сополимера АС;
- всему коллективу кафедры наноматериалов и нанотехнологий, за тёплое отношение и стремление помочь в трудную минуту;
- искренняя признательность всем, кто помогал мне адаптироваться к жизни в Москве.