

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор Федерального государственного  
бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования  
«МИТХТ им. М.В. Ломоносова»



\_\_\_\_\_ А.К. Фролкова

«20» марта 2015 г.

### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

на диссертацию Вохминцева Кирилла Владимировича на тему  
«Закономерности формирования наносистем на основе ZnO и  $Bi_2O_3$  и их  
физико-химические свойства», представленную на соискание ученой степени  
кандидата химических наук по специальности  
05.16.08 - Нанотехнологии и наноматериалы  
(химия и химические технологии)

**Актуальность.** Нанопорошки ZnO являются важными полупродуктами для производства солнцезащитных средств, пигментов, обработки текстильных материалов, изготовления УФ-эмиттеров, переключателей, катализаторов, фотокатализаторов, электроакустических устройств, УФ-детекторов, пьезоэлектрических преобразователей, варисторов, люминофоров. В медицине наночастицы ZnO используют в качестве универсальной основы биомедицинских препаратов цитотоксического действия и векторной доставки лекарств. Композиты на основе ZnO и  $Bi_2O_3$  предназначены для получения керамических материалов малоразмерных варисторов нового поколения, отличительной особенностью которых является мелкозернистая структура и однородное распределение диэлектрических границ зерен. Высокая востребованность наноматериалов на основе ZnO обусловлена широким диапазоном оптических и электрических свойств его полупроводникового

кристалла, который обладает высокой энергией связи экситона (60 мэВ) и большой шириной запрещенной зоны (3,37 эВ). Однако разработка методов получения таких материалов и изучение закономерностей их формирования связаны с постановкой большого количества экспериментов и комплексной характеристикой синтезированных объектов. Для получения мелкозернистых керамических материалов с необходимыми физико-химическими свойствами требуется химическая гомогенность порошковой смеси, узкое распределение по размеру частиц и фазовая чистота используемых полупродуктов. В последнее десятилетие внимание разработчиков было сфокусировано на следующих способах получения порошков: золь-гель, гидротермальный, разложение геля цитрата, сонохимия, сжигание прекурсоров, использование которых позволяет обеспечить требуемые физико-химические и эксплуатационные свойства. Поэтому **актуальность работы и целесообразность** проведения подобных исследований не вызывают сомнений. Более того, появление диссертации своевременно, поскольку разработанные научные основы позволяют создать отечественную технологию нанопорошковых полупродуктов и вносят вклад в решение проблемы импортозамещения и создания задела для развития отечественных инновационных технологий.

**Цели работы.** Работа направлена на создание научных основ лабораторной золь-гель технологии получения широкого спектра нанопорошков композитов на основе ZnO. В ней проведено исследование зависимостей в ряду «условия синтеза – структура – ширина запрещенной зоны». Установлены закономерности формирования в композитах двумерной мезофазы, ответственной за изменение ширины запрещенной зоны ZnO в составе композита типа «ZnO – металл-оксид».

**Теоретическая и практическая значимость полученных данных** обусловлена тем, что в результате большого объема проведенных экспериментов получены достоверные комплексные данные о структуре и свойствах синтезированных порошков. Эти результаты расширяют знания о

закономерностях формирования наноструктур в условиях модифицированного золь-гель синтеза. Полученные спектральные данные вносят вклад в изучение природы процесса формирования запрещенной зоны ZnO в составе наноструктурированных композитов. Они открывают новые возможности для создания теоретических основ технологии получения широкого спектра нанокompозитных полупродуктов для мелкозернистых керамических материалов, (фото)катализаторов, малоразмерных варисторов и др.

**Научная новизна исследования и полученных результатов** заключается в следующем:

- установлено влияние различных факторов модифицированного золь-гель синтеза на формирование наноструктурированных простых и смешанных оксидов Bi, Ce, Cu, Cr, Ni, Y, Zn и Zr при использовании сочетания гексаметилентетрамина и ацетилацетона, на их структуру и физико-химические свойства;
- впервые синтезированы и охарактеризованы методами рентгеновской дифракции и ПЭМ 26 нанокompозитов на основе ZnO;
- впервые для получения нерасслаивающихся ультрадисперсных смесей оксидов металлов предложено использовать химическое декорирование наночастиц ZnO 1-2 оксидами; в России эта работа является одной из первых в области создания химической технологии получения химически гомогенных нанопорошковых смесей;
- предложенный метод является эффективным инструментом моделирования структуры новых материалов в рамках концепции инженерии запрещенной зоны;
- установлены проявления размерного эффекта на примере порошков  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и ZnO.

**Личный вклад диссертанта.** Автором лично проведен анализ научной литературы по выбранной тематике, синтезированы все разработанные порошковые системы, им квалифицированно проведен комплексный анализ

полученных нанопорошков с использованием современных трактовок результатов инструментальных методов, проведена большая работа по апробации полученных результатов на российских и международных научных конференциях соответствующего профиля.

**Достоверность** полученных в работе результатов не вызывает сомнений, поскольку при проведении исследований использованы современные инструментальные методы, а выводы основаны на результатах логично спланированного и добросовестно выполненного эксперимента. Обсуждение полученных результатов проведено на современном научном уровне.

**Общая характеристика работы.** Диссертация состоит из введения, 3 глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 169 ссылок, и 7 приложений. Диссертация изложена на 182 страницах, включает 8 таблиц и 104 рисунка. Основные результаты работы опубликованы в виде 5 статей в изданиях из списка ВАК, 2 статей в международном сериальном издании и 1 статьи в отечественном сборнике, а также апробированы на множестве российских и международных конференций, преимущественно в виде устных сообщений.

Во Введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель исследования, научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

В Главе 1 представлен аналитический обзор литературы по синтезу нанокomпозитов на основе ZnO и  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Рассмотрены гидротермальный, микроэмульсионный, золь-гель и механохимический методы синтеза наночастиц ZnO,  $\text{V}_2\text{O}_3$  и композитов на их основе, а также процессы кристаллизации и роста наночастиц в ходе синтеза. Проанализированы зависимости между составом реакционной смеси, условиями синтеза, структурой и свойствами нанокomпозитов. Основное внимание уделено процессам формирования на поверхности наночастиц ZnO модифицированных поверхностных слоев, а также влиянию различных оксидов на ширину

запрещенной зоны ZnO. На основании литературного обзора, имеющего самостоятельную ценность, обоснована постановка задачи, сформулированы задачи и цели исследования.

В Главе 2 описаны синтезы нанопорошков оксидов Bi, Ce, Cu, Cr, Ni, Y, Zn и Zr, использованные для их характеристики инструментальные методы: рентгеновская дифракция, ПЭМ, СЭМ, адсорбция-десорбция N<sub>2</sub>, ИК- и УФ-спектроскопия, Раман-спектроскопия, также методы математической обработки полученных данных.

Глава 3 является основной, в ней представлено обсуждение особенностей разработанного модифицированного золь-гель синтеза чистых и композитных оксидных нанопорошков и исследование полученных композитов методами КРС-, ИК-, УФ-спектроскопии, сформулирована гипотеза о наличии интерфейса на поверхности декорированных наночастиц ZnO, состав которого определяет ширину запрещенной зоны. На начальном этапе исследования были разработаны синтезы индивидуальных порошков оксидов Bi, Ce, Cu, Cr, Ni, Y, Zn и Zr, исследованы их фазовая чистота и морфологические характеристики, установлено влияние предшественника, мольного отношения стабилизатор/металл в реакционной смеси на фазовую чистоту и дисперсность порошков оксидов. Затем обсуждаются условия синтеза однофазных твердых растворов Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0,25, 0,37, 0,5, 0,75) и Y<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> (x=0,25, 0,5, 0,75) с размером частиц менее 10 нм, и нанокompозитов на основе ZnO. Последние представляют собой порошки, состоящие из наночастиц ZnO, декорированных 1-2 оксидами из следующего ряда: Bi, Ce, Cu, Cr, Ni, Y, Zr. Доказано, что дисперсность декорирующих оксидов на 1-2 порядка выше, чем в индивидуальных порошках. Химический характер взаимодействия между поверхностью ZnO и декорирующими частицами доказан методами колебательной спектроскопии. На заключительном этапе исследования закономерностей в ряду «условия синтеза – структура – свойства» было исследовано влияние декорирующих оксидов на ширину запрещенной зоны

ZnO. Установлено, что введение 2-5 мол.% декорирующих добавок оксидов Bi, Cr, Y, Ce, Zr, Cu, Ni позволяет регулировать оптическую ширину запрещенной зоны ZnO в пределах 2,81-3,15 эВ.

Выводы полностью отражают полученные результаты и подчеркивают их значимость: полученные композиты являются актуальными полупродуктами для разработки на их основе новых материалов для фотокатализаторов, мелкозернистой керамики для малоразмерных варисторов, солнечных элементов и др.

### **Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов.**

Полученные автором результаты могут быть положены в основу новых технологических процессов получения нанопорошковых полупродуктов (raw products) инновационных материалов. Их можно использовать для развития «вытягивающих» проектов, связанных с разработкой новых материалов для машиностроения, медицины и силовых установок и обеспечения эффективного импортозамещения в соответствующих областях. Результаты могут быть рекомендованы для использования в РХТУ им. Д.И. Менделеева, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, на Химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова, Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Новосибирск) и других организациях. Полученные закономерности и методики могут быть включены в учебные программы спецкурсов «Нанотехнологии и наноматериалы» кафедр химического, физико-химического и нанотехнологического профиля ВУЗов.

### **Замечания.**

1. В работе отсутствует объяснение зависимости размера наночастиц от природы исходного соединения цинка.

2. Представляется, что в ряде случаев для подтверждения структуры и свойств нанокompозитов было бы целесообразно использовать методы рентгенофазового анализа и рентгеноэлектронной спектроскопии.
3. В автореферате слабо отражена практическая значимость полученных результатов.
4. В диссертации имеются опечатки, неудачные выражения и повторы текста (стр. 14).

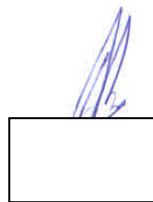
Отмеченные выше недостатки и пожелания не снижают общую положительную оценку представленной диссертационной работы.

Автореферат и приведенный список опубликованных работ соответствуют и в полной мере отражают содержание диссертации. Область исследований, результаты которых представлены в диссертационной работе, соответствуют паспорту специальности 05.16.08 - Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химические технологии).

**Заключение.** По своей актуальности, научной новизне, практической значимости, уровню решения поставленных задач и объему результатов диссертация на тему «Закономерности формирования наносистем на основе ZnO и  $\text{V}_2\text{O}_5$  и их физико-химические свойства» соответствует критериям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842) и является научно-квалификационной работой, в которой решена важная научная задача, связанная с направленным получением новых материалов с заданными свойствами. Ее автор Вохминцев Кирилл Владимирович заслуживает присуждения ему искомой степени кандидата химических наук по специальности 05.16.08 - Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химические технологии).

Отзыв обсужден и одобрен на научном коллоквиуме кафедры физической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова, протокол № 8 от 16 марта 2015 г.

Зав. кафедрой физической химии,  
доктор химических наук, профессор



Флид В.Р.

*Почтовый адрес: 119571 г. Москва, проспект Вернадского, д. 86.*

*Тел. +7(495) 4348141*

*E-mail: vitaly-flid@yandex.ru*