Цзан Сяовэй . Разработка методов получения наночастиц оксида цинка различных размеров и форм для эпоксидных композиционных материалов: диссертация ... кандидата химических наук: 05.16.08 / Цзан Сяовэй ;[Место защиты: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева"].- Москва, 2015.- 154 с.

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](#bookmark4)

[Введение 6](#bookmark6)

1. [Литературный обзор 10](#bookmark11)
	1. [Основные физико-химические свойства оксида цинка 10](#bookmark12)
	2. [Кристаллическая структура вюрцитообразного оксида цинка 11](#bookmark14)
	3. [Наноструктуры на основе оксида цинка 12](#bookmark16)
	4. [Методы получения наночастиц оксида цинка сферической формы 14](#bookmark18)
	5. [Методы получения наночастиц оксида цинка стержнеобразной](#bookmark19)

формы1 20

* + 1. [Метод осаждения 20](#bookmark21)
		2. [Гидротермальный (сольвотермальный) метод 30](#bookmark23)
		3. [Микроэмульсионный метод 35](#bookmark25)
	1. [Методы получения наноструктур оксида цинка цветочноподобной](#bookmark26)

формы 38

* + 1. [Метод осаждения 38](#bookmark28)
		2. [Метод осаждения с использованием подложки 48](#bookmark30)
	1. [Наночастицы оксида цинка в полимере 51](#bookmark32)
		1. [Введение наночастиц оксида цинка в матрицу полимера 51](#bookmark33)
		2. [Свойство и применение полимерных композитов](#bookmark34)

[с наночастицами оксида цинка 52](#bookmark56)

* 1. [Обоснование выбора объектов исследования 55](#bookmark37)
1. [МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ 57](#bookmark40)
	1. [Реактивы и материалы 57](#bookmark41)
	2. [Методика экспериментов](#bookmark42)
		1. [Методика получения наночастиц оксида цинка сферической](#bookmark42)

формы методом осаждения 61

* + 1. [Методика получения наночастиц оксида цинка в спиртовых](#bookmark42)

растворах 61

* + 1. [Методика получения наностержней оксида цинка методом](#bookmark46)

осаждения 62

* + 1. [Методика получения наноструктур оксида цинка в форме](#bookmark48)

цветков методом осаждения 63

[2.3. Методы исследования свойств наночастиц оксида цинка 64](#bookmark51)

1. [РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ 68](#bookmark60)
	1. [Получение наночастиц оксида цинка сферической формы 68](#bookmark61)
		1. [Исследование влияния концентрации и температуры на размер](#bookmark59)

и структуру наночастиц оксида цинка сферической формы 68

* + 1. [Получение наночастиц оксида цинка в спиртовых растворах 70](#bookmark64)
	1. [Получение нано- и микрочастиц оксида цинка стержнеобразной](#bookmark66)

формы2 72

* + 1. [Исследование влияния температуры синтеза на размер](#bookmark66)

и структуру стержней оксида цинка 72

* + 1. [Исследование влияния концентрации исходных реагентов](#bookmark69)

на размер и структуру стержней оксида цинка 81

* + 1. [Исследование влияния продолжительности синтеза на размер](#bookmark71)

и структуру стержней оксида цинка 83

* + 1. [Исследование влияния изменений соотношения исходных](#bookmark73)

веществ на размер и структуру стержней оксида цинка 87

* + 1. [Исследование влияния типа прекурсора на размер и структуру](#bookmark75)

частиц оксида цинка стержнеобразной формы 91

* 1. [Получение частиц оксида цинка в форме цветков 95](#bookmark79)
		1. [Исследование влияния концентрации осадителя NaOH на форму и размер частиц оксида цинка 95](#bookmark80)
		2. [Исследование влияния температуры синтеза на образование](#bookmark81)

частиц оксида цинка в форме цветков 103

* + 1. [Исследование влияния типа прекурсора на образование частиц](#bookmark84)

оксида цинка в форме цветков 108

* + 1. [Исследование влияния порядка смешения компонентов](#bookmark86)

на получение частиц оксида цинка различной формы 112

* 1. [Испытания образцов эпоксидных композиционных материалов,](#bookmark89)

содержащих частицы оксида цинка различной формы 115

* + 1. [Испытания образцов композитов, содержащих наностержни](#bookmark89)

оксида цинка 115

* + 1. [Испытания образцов композитов, содержащих частицы оксида](#bookmark92)

цинка в форме цветков 117

* 1. [Исследование адгезии образцов композитов на основе сополимера](#bookmark94) [акриловой смолы, содержащих частицы оксида цинка различной формы](#bookmark94)

к алюминиевому сплаву 119

[Выводы 121](#bookmark96)

[Список литературы 123](#bookmark98)

[Благодарность 154](#bookmark100)

**СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ**

НЧ - наночастицы

НС - наностержни

НТ - нанотрубки

НП - нанопорошок

ПЭГ - полиэтиленглиголь

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)

TЭA - 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) а - прочность, МПа в - деформация, %

Е - 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[[1]](#footnote-1).

В последнее время внимание исследователей привлекают нанокомпозиты 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.

**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 ZnSO4, 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 - 0,45М образуются частицы оксида цинка в форме цветков, в диапазоне избыточных концентраций 0,45 - 0,85М - частицы в форме стержней, а при избыточной концентрации более 0,85М - частицы не образуются. При добавлении раствора осадителя NaOH в раствор прекурсора ZnSO4 образуются частицы стержнеобразной формы.

Установлены основные параметры синтеза полых стержней оксида цинка методом осаждения (прекурсор - Zn(NO3)2, осадитель - гексаметилентетрамин

C6H12N4 (ГМТА)) в одну стадию без последующего травления. Показано, что полые стержни оксида цинка образуются в интервале температур 75-85°С, 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 АМг6.

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.

**Выводы**

1. Установлено, что при получении нано- и микрочастиц ZnO в форме стержней методом осаждения (прекурсор Zn(NO3)2, осадитель ГМТА) с увеличением температуры синтеза от 65°С до 95°С их средний диаметр увеличивается от 100 ± 50 до 210 ± 90 нм, средняя длина частиц при этом возрастает от 0,8 ± 0,3 до 2,5 ± 0,6 мкм.

Показано, что в интервале температур 65 - 75°С образуются плохо сформированные стержнеобразные частицы с невысоким выходом, в диапазоне температур 75 - 85°С образуются полые стержни ZnO, при температуре выше 85°С образуются сплошные стержни ZnO.

1. Определены параметры синтеза частиц ZnO в форме стержней и цветков методом осаждения (прекурсор ZnSO4, 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 - 0,45М образуются частицы ZnO цветочноподобной формы размером от 2,7 ± 0,8 мкм до 6,1 ± 1,0 мкм, в интервале избыточных концентраций 0,45 - 0,85М - частицы ZnO стержнеобразной формы диаметром от 400 ± 80 нм до 90 ±30 нм, а при избыточной концентрации более 0,85М - частицы не образуются;
* при добавлении раствора осадителя в раствор прекурсора образовывались частицы в форме стержней;
1. По результатам РФА установлено, что ZnO в форме стержней и в форме цветков соответствуют фазе ZnO со структурой гексагонального вюрцита.
2. 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 ± 90 нм и длиной 2,5 ± 0,6 мкм в эпоксиуретановый компаунд ЭТАЛ-148ТГ-2-1 повышает прочность композиции на разрыв на 18% и деформацию при разрушении на 74%.

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%.

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. [↑](#footnote-ref-1)