

## РАЗМЕР, МОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРА ЧАСТИЦ НАНОПОРОШКА ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

О. В. Альмяшева<sup>1</sup>, Б. А. Федоров<sup>2</sup>, А. В. Смирнов<sup>2</sup>, В. В. Гусаров<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий,  
механики и оптики

<sup>3</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический  
университет)

<sup>4</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН  
victor.v.gusarov@gmail.com, almjasheva@mail.ru

PACS 61.46.+w; 81.07.-b

С использованием методов просвечивающей электронной микроскопии, малоугловой и широкоугловой рентгеновской дифрактометрии, динамического рассеяния света, адсорбции и десорбции газов на поверхности определены морфологические и размерные параметры частиц нанопорошка  $ZrO_2$ , синтезированного в гидротермальных условиях. Показано, что только совместный анализ результатов нескольких методов позволяет получить надежную информацию об этих параметрах наночастиц. На основании проведенного исследования полученных в гидротермальных условиях наночастиц  $ZrO_2$  они охарактеризованы овальной (близкой к округлой) формой, узким распределением частиц по размерам и средним размером около 12–18 нм.

**Ключевые слова:** наночастицы, нанопорошок, диоксид циркония, гидротермальный синтез, структура нанокристаллов, форма и размер наночастиц, электронная микроскопия, рассеяние рентгеновского излучения, динамическое рассеяние света.

### 1. Введение

Большой интерес к исследованию наноструктур различного химического состава, строения и морфологии вызван необычными физико-химическими, электромагнитными, оптическими, механическими и другими свойствами наноматериалов, открывающими широкие перспективы их практического применения [1-7]. В настоящее время создаются технологии наноматериалов, основанные на использовании наночастиц и наноструктур различного состава и строения [8-11], однако число подобных технологий пока не велико. Области практического применения наночастиц только формируются [7-16]. Это связано в числе прочих причин и с тем, что надежное определение строения и свойств самих наночастиц представляет значительную проблему, а создание технологий материалов на основе нанопорошков невозможно без достоверных сведений об их морфологических, размерных и структурных характеристиках.

Анализ размерных, морфологических и структурных характеристик наночастиц свидетельствует, что они в значительной степени зависят от метода и условий получения наноструктур [17-34]. Для большого класса оксидных нанопорошков, синтезированных в гидротермальных условиях, как можно заключить на основании результатов работ [17-24], характерны слабая агломерированность, узкий диапазон распределения частиц по размерам и, как правило, достаточно стабильное соотношение сосуществующих фаз. Вместе с тем,

даже для частиц, полученных гидротермальным методом, в некоторых случаях наблюдается значительное различие в строении и в размерных параметрах в зависимости от условий синтеза [5, 25].

Определение размеров, строения и морфологии наночастиц осуществляют обычно такими методами как сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, в том числе высокого разрешения, туннельная и атомно-силовая микроскопия. Вместе с тем, полезными могут быть и методы, базирующиеся на интегральных характеристиках нанопорошка. Это методы, основанные на анализе уширения и формы линий рентгеновской дифракции, методы малоуглового рентгеновского и нейтронного рассеяния, динамического светорассеяния, метод определения удельной площади поверхности порошков, в частности, из анализа процессов сорбции и десорбции газов, метод мёссбауэровской спектроскопии, позволяющий оценить размеры частиц по характеру и параметрам мёссбауэровского спектра и др. Каждый из перечисленных методов имеет как определенные преимущества перед другими, так и ограничения.

Так, например, использование просвечивающей электронной микроскопии и, в определенной степени сканирующей электронной, туннельной и атомно-силовой микроскопии, позволяет визуально оценить размер, форму, степень агломерированности наночастиц, а в ряде случаев и строение нанокристаллов. Вместе с тем, зависимость изображения от используемой математической модели восстановления изображения, как например, в случае просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, а также возможность исследования в реальных условиях только относительно небольших и не всегда представительных выборок (десятки, в лучшем случае сотни наночастиц), вносит высокую долю неопределенности в получаемые результаты.

Методы, основанные на анализе данных рентгеновской дифракции, имеют довольно широкий спектр определяемых параметров. Это фазовый состав, строение, средний размер и морфологические характеристики нанокристаллов, точнее областей когерентного рассеяния (ОКР), распределение ОКР по размерам. Однако использование данного метода для определения, например, среднего размера ОКР по ширине дифракционного максимума, с использованием формулы Шеррера [35] или распределения ОКР по размерам по анализу профиля линий рентгеновской дифракции может приводить к значительным погрешностям вследствие влияния различных факторов на эффект уширения дифракционных максимумов, в частности, из-за суперпозиции дифракционных линий от нескольких фаз, присутствия кристаллитов различного состава, а следовательно, с различными параметрами кристаллической решетки, наличия дефектов, микродеформаций и пр. Кроме того, определение распределения частиц по размерам на основании анализа профиля рентгеновских линий осуществляется путем решения обратной задачи и базируется на той или иной математической модели, т.е. адекватность полученных результатов будет не в последнюю очередь зависеть от используемого математического аппарата.

В настоящее время для определения распределения наночастиц по размерам большое распространение получает метод, основанный на измерении динамического светорассеяния. Используя данный метод, можно определить размерные характеристики частиц порошка с достаточно широким распределением по размерам. Однако, несмотря на несомненные достоинства метода, он обладает и рядом недостатков: зависимость результата от адекватности математической модели, положенной в основу корреляционного анализа, сложность подбора в ряде случаев дисперсионной среды, агломерация частиц в исследуемых суспензиях, которая приводит к тому, что оценивается не распределение частиц по размерам, а распределение агломератов частиц по размерам.

Для случаев, когда известны морфологические характеристики наночастиц и нанопорошок имеет достаточно узкое распределение частиц по размерам, средние геометрические параметры наночастиц могут быть определены по данным об удельной поверхности порошка. В комплексе с методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновского анализа данные об удельной поверхности могут быть использованы и для оценки строения наночастиц. Например, в случае срастания кристаллов с образованием одной частицы, значения размеров таких частиц, полученные методами микроскопии и вычисленные по данным об удельной поверхности существенно превышали бы значения размеров ОКР, рассчитанных по данным об уширении линий на рентгеновских дифрактограммах.

Таким образом, на основании анализа преимуществ и недостатков различных методов анализа, можно заключить, что для достоверной оценки размера, морфологии и структуры наночастиц, по-видимому, необходимо использовать определенные комплексы взаимодополняющих методов. В представленной работе с использованием подобного комплексного исследования анализируется строение нанопорошка диоксида циркония, полученного методом гидротермального синтеза.

## 2. Экспериментальная часть

Нанокристаллический диоксид циркония синтезировали методом гидротермальной обработки (температура 250°C, давление 70 МПа, продолжительность обработки 4 часа) предварительно осажденного из раствора оксихлорида циркония и высушенного при температуре 110°C оксигидроксида циркония. Методика подробно описана в [5].

Согласно данным рентгенофазового анализа (рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD-7000, шаг сканирования по  $2\theta$  - 0.1 град., время накопления сигнала – 1 с/точке, излучение –  $\text{CuK}_\alpha$ ) полученный диоксид циркония состоял из нанокристаллов преимущественно тетрагональной ( $t\text{-ZrO}_2$ ) и небольшого количества моноклинной ( $m\text{-ZrO}_2$ ) модификации. Соотношение количества  $t\text{-ZrO}_2/m\text{-ZrO}_2 \approx 80/20$  определено по отношению интегральных интенсивностей рентгеновских максимумов [5]:

$$X = \frac{I_{t\text{-ZrO}_2}^{111}}{I_{t\text{-ZrO}_2}^{111} + (I_{m\text{-ZrO}_2}^{111} + I_{m\text{-ZrO}_2}^{11\bar{1}})},$$

где  $X_{t\text{-ZrO}_2}$  – доля тетрагональной модификации  $\text{ZrO}_2$ ,  $I_{t\text{-ZrO}_2}^{111}$  – интегральная интенсивность рентгеновского максимума (111) тетрагональной модификации  $\text{ZrO}_2$ ;  $I_{m\text{-ZrO}_2}^{111}$  и  $I_{m\text{-ZrO}_2}^{11\bar{1}}$  – интегральные интенсивности пиков (111) и (11 $\bar{1}$ ) моноклинной модификации диоксида циркония. Следует отметить, что полученное соотношение  $t\text{-ZrO}_2/m\text{-ZrO}_2$ , как можно заключить из анализа данных, приведенных в работах [5, 8, 17-19], является характерным для использованного метода получения наночастиц  $\text{ZrO}_2$ .

Средний размер ОКР определяли по данным об уширении рентгенографических максимумов (расчет по формуле Шеррера [35]):

$$d = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\left(\frac{2\theta}{2}\right)},$$

где  $d$  – диаметр наночастицы, нм;  $\beta$  – ширина рентгеновского максимума на полувысоте,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, нм;  $k$  – некоторый коэффициент (обычно, можно считать  $k \approx 1$ )

Для определения морфологии и размера полученных наночастиц и агломератов, образующихся при диспергировании нанопорошка в дистиллированной воде, исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии со статистическим анализом изображений с использованием программного комплекса «Видеотест 2.02» («Иста», Россия).

Анализ распределения по размерам наночастиц на основе диоксида циркония диспергированных в дистиллированной воде, проводили методом динамического рассеяния света (Zetasizer Nano (Malvern)).

Определение среднего размера наночастиц по данным об удельной поверхности порошка проводили в предположении, что наночастицы имеют сферическую форму. Удельную поверхность рассчитывали с использованием теории БЭТ по данным об адсорбции и десорбции молекул с различной величиной посадочной площадки — азота («Сорбтометр» ООО Катакон) и этанола [5].

Для определения средних размеров и формы наночастиц и оценки удельной поверхности нанопорошка был использован также метод малоуглового рентгеновского рассеяния [36, 37]. Применены две методики определения морфологических параметров наночастиц по данным малоуглового рентгеновского рассеяния.

Первая из них — «метод Гинье» [38] — позволяет рассчитать средние размеры  $R$  частиц (точнее, их электронный радиус инерции  $R_g$ ) в условиях, когда их интерференционным взаимодействием при рассеянии разными частицами можно пренебречь. Если  $I(q)$  — интенсивность рентгеновского рассеяния под углом  $\theta$ ,

$$q = \frac{4\pi \sin(\theta/2)}{\lambda}$$

— модуль вектора рассеяния,  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения, то «метод Гинье» состоит в построении зависимости  $\ln I(q)$  от  $q^2$ , которая в случае рассеяния независимыми частицами представляет собой прямую линию, а ее наклон определяется величиной  $R_g$ .

Другая методика — метод «стандартных кривых» [38], состоит в построении семейства индикатрис рассеяния от эллипсоидов вращения с различной степенью анизотропии и сравнении с этим семейством экспериментальной кривой. Из совпадения кривых можно рассчитать величины  $R$  и  $\nu$ , то есть определить радиус и степень вытянутости (сплюснутости) эллипсоида вращения.

В данной работе описанный выше метод был модифицирован путем введения вместо радиуса  $R$  электронного радиуса инерции  $R_g$  частицы, который существенно лучше характеризует ее размеры. Используя известную связь между  $R$ ,  $R_g$  и  $\nu$  [39]

$$R = \sqrt{\frac{5}{(2 + \nu^2)}} R_g,$$

можно построить новое семейство стандартных кривых

$$I(R_g q, \nu) = \int_0^1 \Phi^2 \left( R_g q \sqrt{\frac{5}{(2 + \nu^2)}} (1 + x^2 (\nu^2 - 1)) \right) dx,$$

$$\Phi(x) = 3 \frac{\sin x - x \cos x}{x^3},$$

и оценить радиус инерции и степень вытянутости (сплюснутости) рассеивающих частиц. К сожалению, метод «стандартных кривых», как правило, не позволяет при сравнительно небольших  $\nu$  дискриминировать вытянутые и сплюснутые частицы.

В экспериментальные индикатрисы рассеяния были внесены коллимационные поправки на длину первичной щели и щели детектора. При этом была использована программа, основанная на применении сплайн-интерполяции при решении обратной коллимационной задачи [40–42]. Следует отметить, что при использовании достаточно длинных

коллимационных щелей описанный выше «метод Гинье» должен приводить приблизительно к одинаковым значениям радиуса инерции частиц как при Гинье-построении исходной экспериментальной кривой, так и кривой, в которую внесены коллимационные поправки.

Малоугловые измерения проводились с помощью блочной камеры «Kratky». Использовалось  $\text{CuK}_\alpha$  излучение. Коэффициент поглощения образца определяли с помощью приставки с движущейся щелью [43].

### 3. Результаты и их обсуждение

Электронно-микроскопическое исследование нанопорошков  $\text{ZrO}_2$  (рис. 1, слева) показало, что частицы диоксида циркония имеют форму близкую к сферической, однако можно выделить и частицы овальной формы. Результаты статистического анализа полученных данных, приведенные на рис. 2, свидетельствуют, что исследуемый нанопорошок диоксида циркония обладает достаточно узким распределением частиц по размерам. На основании представленных данных можно заключить, что средний размер частиц диоксида циркония составляет  $(13 \pm 4)$  нм. Величина удельной поверхности порошка  $\text{ZrO}_2$ , рассчитанная на основании среднего размера, определенного по данным электронной микроскопии в предположении сферической формы частиц составляет около  $(80 \pm 30)$   $\text{м}^2/\text{г}$  (табл.). Следует отметить, что сравнение гистограмм распределения частиц по размерам и по удельной поверхности (рис. 2а и 2б) показывает существенно больший вклад в удельную поверхность частиц меньших размеров. Таким образом, даже для достаточно узкого распределения частиц по размерам в нанопорошке, как в рассматриваемом случае, можно ожидать заметного занижения средних размеров частиц, рассчитанных на основании данных об удельной поверхности нанопорошка.

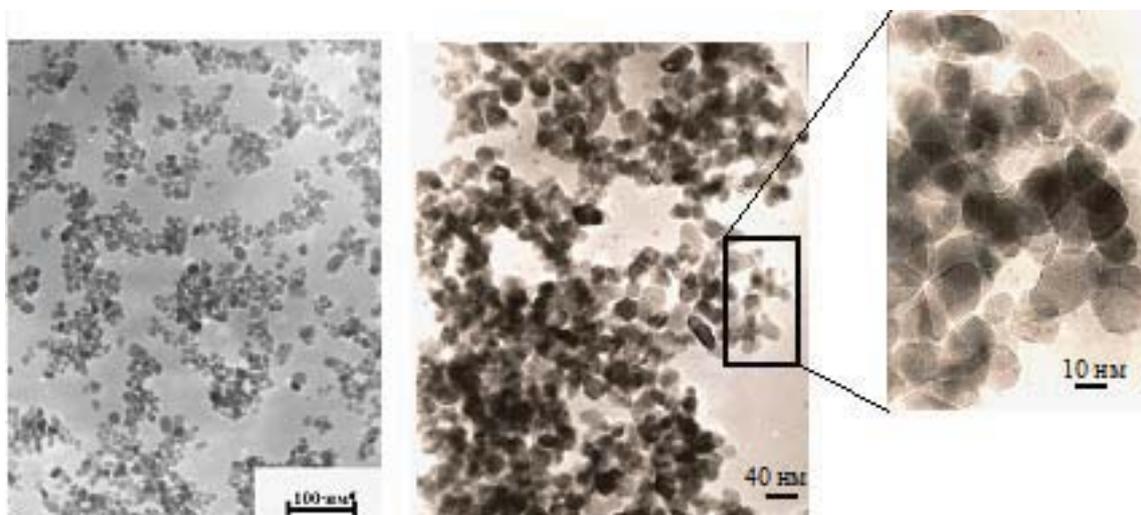


Рис. 1. Микрофотография наночастиц диоксида циркония, полученного методом гидротермального синтеза

На основании анализа уширения рентгеновских максимумов (рис. 3) был определен размер областей когерентного рассеяния нанокристаллов тетрагональной и моноклинной модификаций диоксида циркония, который составил 18 и 23 нм соответственно.

На рис. 4а представлен график зависимости  $\ln I(q)$  от  $q^2$  для исходной экспериментальной кривой рассеяния от порошка  $\text{ZrO}_2$ , а на рис. 4б — график для той же экспериментальной кривой, в которую внесены коллимационные поправки. Как показывают расчеты, проведенные по данным рис. 4а,  $R_g = 7.9$  нм, а по данным рис. 4б —  $R_g = 8.2$  нм. Так как

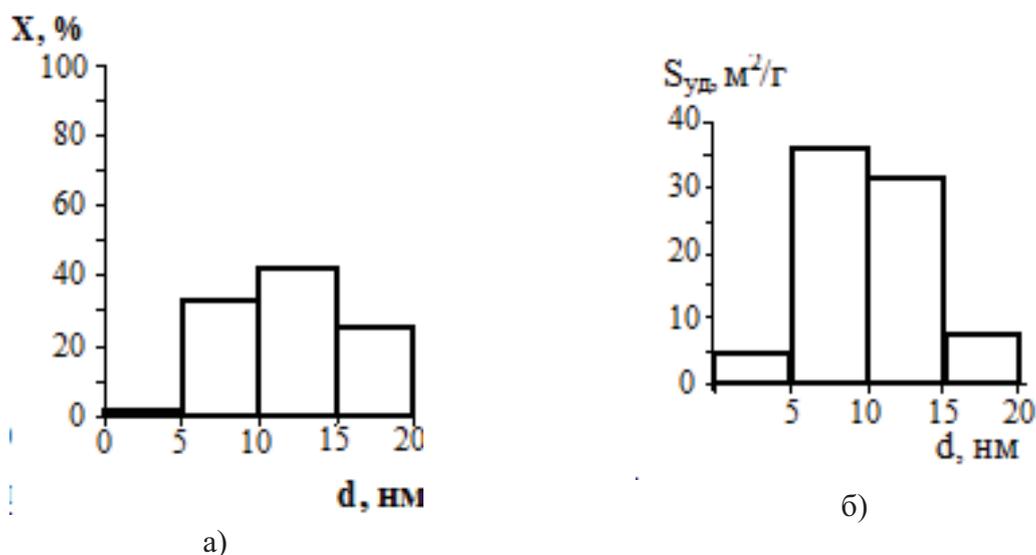


Рис. 2. Результаты статистического анализа данных электронной микроскопии по распределению частиц по размерам (а), и значения удельной площади поверхности частиц соответствующих фракций (б)

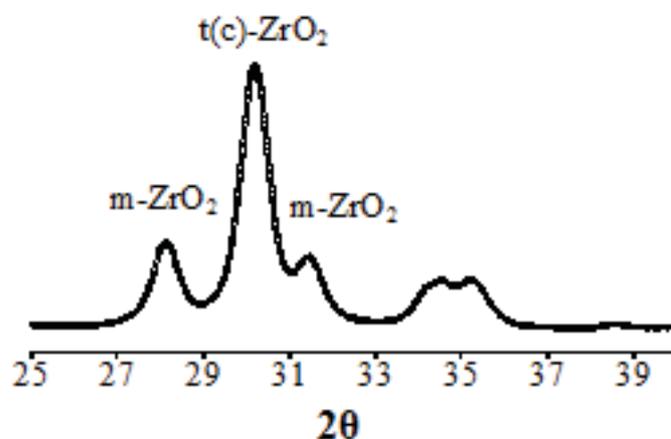


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма нанокристаллического  $ZrO_2$ , полученного методом гидротермального синтеза

в условиях эксперимента коллимационная щель была достаточно длинной, то близость полученных значений  $R_g$ , может служить подтверждением того, что прямолинейные участки этих графиков действительно связаны с радиусами инерции исследуемых частиц.

На рис. 5 изображены индикатрисы рассеяния для вытянутых (рис. 5а) и сплюснутых (рис. 5б) эллипсоидов вращения при различных степенях анизотрии  $\nu$ . На основании анализа результатов приведенных на рис. 5 можно заключить, что для вытянутых эллипсоидов вращения наилучшее совпадение соответствует  $\nu = 2.25$ , а для сплюснутых —  $\nu = 0.35$ . Определение радиусов инерции частиц дает следующие результаты: для вытянутых частиц  $R_g = 8.0$  нм, для сплюснутых частиц  $R_g = 8.3$  нм. Так как лучшее совпадение экспериментальной и стандартной кривой наблюдается для сплюснутых эллипсоидов, то с определенной долей уверенности можно заключить, что исследуемые частицы скорее сплюснуты, чем вытянуты. Следует отметить, что качественным подтверждением данного

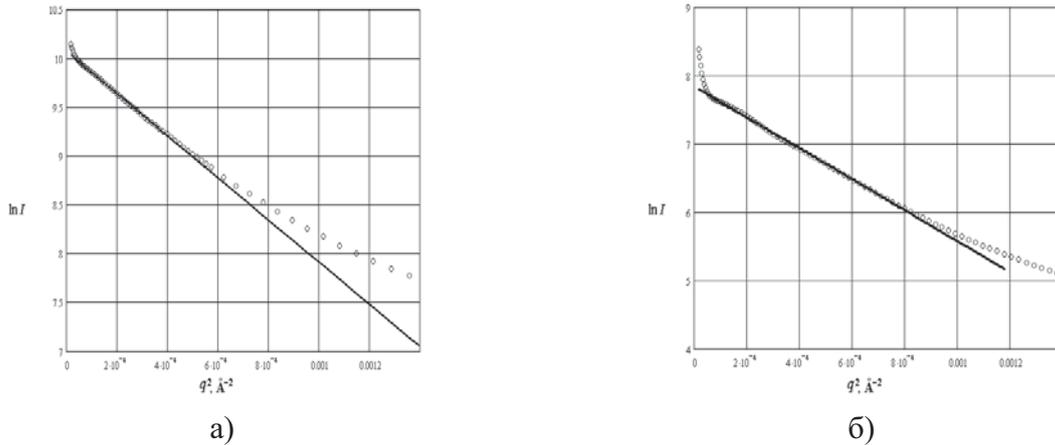


Рис. 4. График зависимости  $\ln I(q)$  от  $q^2$  для исходной экспериментальной кривой рассеяния от порошка  $ZrO_2$  (а), с внесенными коллимационными поправками (б)

вывода могут служить и результаты электронномикроскопического исследования (рис. 1, справа).

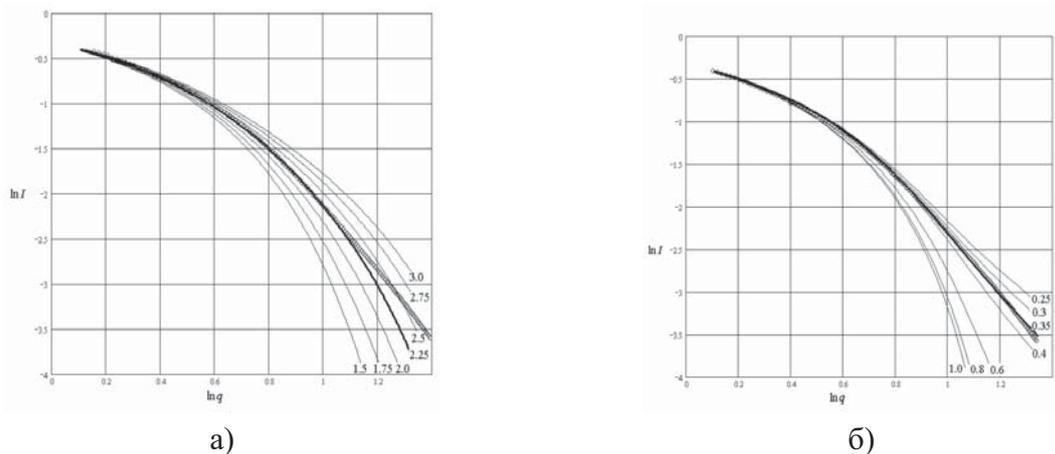


Рис. 5. Теоретические индикатрисы рассеяния на эллипсоидах вращения с различной степенью анизотрии (стандартные кривые) и экспериментальная кривая рассеяния на порошке  $ZrO_2$ , наложенная на семейство стандартных кривых «наилучшим» образом: а — вытянутые эллипсоиды вращения; б — сплюснутые эллипсоиды вращения. Степень анизотрии  $\nu$  приведена для каждой кривой

Результаты анализа размера, формы и строения наночастиц  $ZrO_2$ , полученные различными методами приведены в таблице 1.

Из данных таблицы следует, что и «метод Гинье», и метод «стандартных кривых» приводят к весьма близким значениям радиусов инерции рассеивающих частиц. Это обстоятельство дает дополнительные гарантии того, что полученные значения  $R_g$  достаточно надежны и оба метода могут быть эффективными для анализа экспериментальной кривой рентгеновского рассеяния в области малых углов частицами порошка  $ZrO_2$ .

Результаты исследования методом динамического рассеяния света распределения по размерам наночастиц на основе диоксида циркония диспергированных в дистиллированной

Метод	Средний размер, нм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Примечания
Просвечивающая электронная микроскопия	13±4	80±30 *	См. рис.1
Рентгеновская дифракция –размер ОКР (уширение линий рентгеновской дифракции)	18±2 – <i>t</i> -ZrO <sub>2</sub> (~80 % частиц) 23±2 – <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub> (~20 % частиц)	55±7* 45±5*	См. рис. 2
Рентгеновская дифракция (малоугловое рентгеновское рассеяние)	20.4±0.3**	49±1*	«Метод Гинье» См. рис. 4а
	21.2±0.3**	47±1*	«Метод Гинье» с внесением коллимационной поправки См. рис. 4б
	сплюснутые эллипсоиды вращения, $\nu=0.35$ ; диаметр круглого сечения 25.5±0.4	68±1*	Метод «стандартных кривых» См. рис. 4б и 5
Анализ данных об удельной поверхности	15±2 ***	65±6	Сорбция этанола
	12±2 ***	78±8	Сорбция азота
Динамическое рассеяние света	Агломераты частиц размером от 40 до 200 нм. (максимальная доля частиц имеет размер около 100 нм)	—	См. рис. 6.

ТАБЛИЦА 1. Результаты определения размера наночастиц диоксида циркония различными методами

**Примечания:** \* — расчет по данным о среднем размере частиц;

\*\*средний размер  $D$  связан с радиусом инерции  $R_g$  и степенью вытянутости  $\nu$

$$\text{соотношением } D = 2\sqrt{\frac{5}{(2+\nu^2)}}R_g;$$

\*\*\* — расчет по данным об удельной поверхности нанопорошка

воде свидетельствуют, что в приготовленной суспензии присутствуют частицы в основном имеющие размер около 100 нм (рис. 6). Сравнение этих результатов с приведенными в таблице данными о среднем размере наночастиц диоксида циркония, полученными другими методами, позволяет сделать вывод о том, что динамическое рассеяние света дает информацию главным образом об агломератах частиц, так как если по данным других методов, средние размеры частиц варьируются в основном в диапазоне от 12 до 18 нм, то по данным динамического светорассеяния самые маленькие зафиксированные частицы имели размер около 40 нм, самые большие — около 200 нм, а наибольшую долю составляли частицы размером около 100 нм.

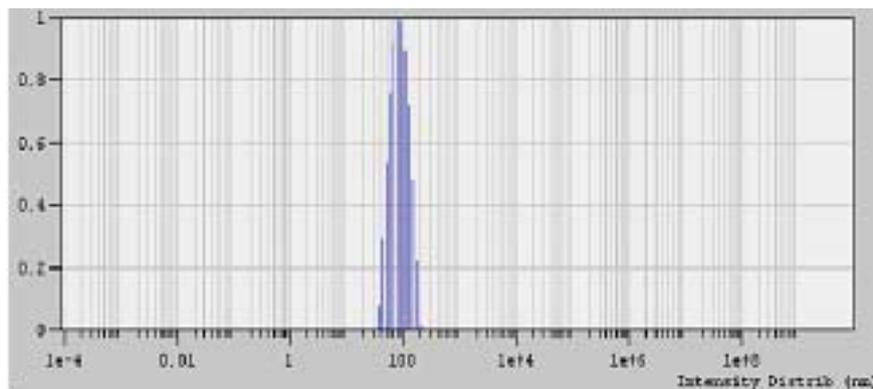


Рис. 6. Распределения по размерам наночастиц на основе  $ZrO_2$ , полученное методом динамического рассеяния света

Необычным фактом, требующим обсуждения, является то, что размеры ОКР, рассчитанные по уширению рентгеновских линий дали самые большие по сравнению с другими методами значения размеров частиц  $ZrO_2$ . Это свидетельствует о малой вероятности когерентного срастания нанокристаллов диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях, на которое указывают некоторые авторы, так как при этом средний размер ОКР должен был бы составлять около половины размера наночастиц, определенного другими методами. Несколько завышенное значение размеров нанокристаллов, полученное по данным анализа уширения рентгеновских линий по сравнению с другими методами вызвано, по-видимому, особенностью методики определения уширения линий («ширина на полувысоте»), по которой в большей степени учитываются более узкие линии, соответствующих кристаллам больших размеров.

Сравнение значений средних размеров наночастиц, рассчитанных из данных об удельной поверхности нанопорошка и полученных другими методами показывает, что с учетом данных о форме наночастиц и о распределении частиц по размерам, определенных на основании результатов просвечивающей электронной микроскопии, сведения об удельной поверхности для частиц простой формы и достаточно узкого распределения их по размерам (см. рис. 1 и 2) могут быть достаточно эффективной информацией для оценки среднего размера наночастиц. Вместе с тем, сравнение данных о распределении частиц по размерам и по величине их удельной поверхности позволяет предположить, что при подобных расчетах можно ожидать несколько заниженные значения средних размеров частиц. Следует отметить, что занижение средних размеров частиц определенных из данных об удельной поверхности по сравнению с другими методами возможно также в случае, если форма наночастиц в реальной ситуации отличается от шарообразной (см. табл.) или их поверхность имеет шероховатый или фрактальный характер. Другой проблемой, характерной для нанопорошков, является сам расчет их удельной площади поверхности по данным об адсорбции-десорбции газов, как было показано в [44].

Резюмируя полученные результаты, следует отметить, что только комплексный подход к определению размеров наночастиц, базирующийся на использовании самого широкого спектра методов и сравнительном анализе полученных этими методами результатов, может дать надежную информацию о размере и форме частиц нанопорошков. При этом каждый из используемых методов требует дальнейшего совершенствования. Важной составляющей развития методов было бы получение на их основе независимых данных о форме частиц и распределении их по размерам. Следует отметить, что такие подходы развиваются, и данные о распределении частиц по размерам можно получить, используя,

например, методы малоуглового рентгеновского рассеяния, анализа формы линий рентгеновской дифракции на больших углах, а так же анализируя данные других методов.

Авторы выражают благодарность студенту СПбГУ ИТМО Артему Кучко за помощь в расчетах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-03-00889-а) и Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

## Литература

- [1] Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных фундаментальных исследований в области наноматериалов. Альтернативная энергетика и экология, 2009, (6), 39-67.
- [2] Суздальев И.П., Максимов Ю.В., Имшенник В.К., Новичихин С.В., Матвеев В.В., Гудилин Е.А., Петрова О.В., Третьяков Ю.Д., Чуев М.А. Магнитные фазовые переходы в наноструктурах с различными кластерными упорядочениями. Российские нанотехнологии. 2009, 4(7-8), 102-108.
- [3] Бондаренко С.А., Бондаренко Е.А., Каргин Н.И., Михнев Л.В., Климонский С.О., Третьяков Ю.Д. Исследование структурных и оптических свойств пленочных фотонных кристаллов на основе микросфер  $\text{SiO}_2$ . Известия ВУЗов. Сев.-Кав. Регион. Серия: Естеств. Науки. 2009, (1), 38-41.
- [4] Третьяков Ю. Д., Гудилин Е.А. Уроки зарубежного нанобума. Вестник РАН, 2009, 79(1), 3-10.
- [5] Альмяшева О.В. Гидротермальный синтез, структура и свойства нанокристаллов и нанокомпозитов в системе  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ : Автореф. дис. ... канд. хим. наук. ИХС РАН. Санкт-Петербург. 2007, 24 с.
- [6] Лякишев Н.П., Алымов М.И. Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. ЭЛИЗ, Москва, 2007, 149 с.
- [7] Альмяшева О.В., Власов Е.А., Хабенский В.Б., Гусаров В.В. Термическая устойчивость и каталитические свойства композита аморфный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – нанокристаллы  $\text{ZrO}_2$ . Журнал прикладной химии, 2009, 82(2), 224-229.
- [8] Пассивный каталитический рекомбинатор водорода: пат. 2360734 Рос. Федерация: МПК В01J 21/06, G21C 9/06, B82B 1/00, Гусаров В.В., Альмяшева О.В., Власов Е.А., Онуфриенко С.В., Безлепкин В.В., Семашко С.Е., Ивков И.М., Хабенский В.Б., Грановский В.С., Бешта С.В., заяв. и патентообл. ОАО «СПбАЭП», №2008127137/04, Бюл. № 19, 11с.
- [9] Артамонова О.В., Альмяшева О.В., Миттова И.Я., Гусаров В.В. Спекание нанопорошков и свойства керамики на основе  $\text{ZrO}_2$ . Перспективные материалы, 2009, (1), 91-94.
- [10] Лямкин А.И., Петров А.Е., Ершов А.П., Сакович Г.В., Ставер А.М., Титов В.М. Получение алмазов из взрывчатых веществ. ДАН СССР, 1988, 302 (3), 611-613.
- [11] Валецкий П.М., Сульман М.Г., Бронштейн Л.М., Сульман Э.М., Сидоров А.И., Матвеева В.Г. Наноразмерные катализаторы в тонком органическом синтезе - основа для разработки инновационных технологий в фармацевтической отрасли. Российские нанотехнологии, 2009, 4(9-10), 94-108.
- [12] Kim S.J., Bang I.C., Buongiorno J., Hu L.W., Surface wettability change during pool boiling of nanofluids and its effect on critical heat flux. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2007, 50, 4105-4116.
- [13] Figuerola A., Di Corato R., Manna L., Pellegrino T. From iron oxide nanoparticles towards advanced iron-based inorganic materials designed for biomedical applications. Pharmacological Research, 2010, 62(2), 126-143.
- [14] Волков В.В., Мчедlishвили Б.В., Ролдугин В.И., Иванчев С.С., Ярославцев А.Б. Мембраны и нанотехнологии. Российские нанотехнологии, 2008, 3(11-12), 67-101.
- [15] Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных нанокомпозитов на основе твердофазных нанореакторов. Успехи химии, 2004, 73(9), 974-998.
- [16] Ярославцев А.Б. Композиционные материалы с ионной проводимостью - от неорганических композитов до гибридных мембран. Успехи химии, 2009, 78(11), 1094-1112.
- [17] Максимов В.Д., Мескин П.Е., Чурагулов Б.Р. Гидротермально-микроволновой синтез высокодисперсных порошков простых и сложных оксидов циркония и гафния. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2008, (2), 76-82
- [18] Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Романов Д.П., Гусаров В.В. Формирование нанокристаллов диоксида циркония в гидротермальных средах различного химического состава. Журнал общей химии, 2002, 72(6), 910-914.

- [19] Коленько Ю.В., Мескин П.Е., Муханов В.А., Чурагулов Б.Р., Балахонов С.В. Влияние природы катиона на фазовый состав нанокристаллических диоксидов подгруппы титана, синтезированных гидротермальной обработкой аморфных гелей гидроксидов. Журнал неорганической химии, 2005, 50(12), 1941-1946.
- [20] Yu J., Su Y., Cheng B., Zhou M. Effects of pH on the microstructures and photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline titania powders prepared via hydrothermal method. J. Mol. Catal. A: Chemical, 2006, 258, 104-112.
- [21] Nian J.N., Teng H. Hydrothermal synthesis of single-crystalline anatase TiO<sub>2</sub> nanorods with nanotubes as the precursor. J. Phys. Chem. B., 2006, 110, 4193-4198.
- [22] Xiaoling Hu, Ping Guan, Xin Yan, Hydrothermal synthesis of nano-meter microporous zinc ferrite. China Particuology, 2004, 2(3), 135-137
- [23] Masahiro Yoshimura, Shigeyuki Somiya, Hydrothermal synthesis of crystallized nano-particles of rare earth-doped zirconia and hafnia. Materials Chemistry and Physics, 1999, 61(1), 1-8.
- [24] Tok A.I.Y., Boey F.Y.C., Dong Z., Sun X.L. Hydrothermal synthesis of CeO<sub>2</sub> nano-particles. J. of Materials Processing Technology, 2007, 190(1-3), 217-222
- [25] Альмяшева О.В., Корыткова Э.Н., Маслов А.В., Гусаров В.В. Синтез нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях. Неорганические материалы, 2005, 41(5), 540-547.
- [26] Biçer M., Cieman Э. Controlled synthesis of copper nano/microstructures using ascorbic acid in aqueous CTAB solution. Powder Technology. 2010. V. 198. № 2. P. 279-284
- [27] Padmanabhan P.V.A., Sreekumar K.P., Thiyagarajan T.K., Satpute R.U., Bhanumurthy K., Sengupta P., Dey G.K., Warriar K.G.K. Nano-crystalline titanium dioxide formed by reactive plasma synthesis. Vacuum. 2006. V. 80. № 11-12. P. 1252-1255.
- [28] Mohebbi H., Ebadzadeh T., Hesari F.A. Synthesis of nano-crystalline (Ni/NiO)-YSZ by microwave-assisted combustion synthesis method: The influence of pH of precursor solution. J. of Power Sources. 2008 V. 178. № 1. P. 64-68
- [29] Котов Ю.А. Электрический взрыв проволоки - метод получения слабоагрегированных нанопорошков. Российские нанотехнологии, 2009, 4(1-2), 40-51.
- [30] Бричкин С.Б., Спиринов М.Г., Николенко Л.М., Николенко Д.Ю., Гак В.Ю., Иванчихина А.В., Разумов В.Ф. Применение обратных мицелл для синтеза наночастиц. Химия высоких энергий, 2008, 42(7), 14-20.
- [31] Ильвес В.Г., Каменецких А.С., Котов Ю.А., Медведев А.И., Соковнин С.Ю. получение нанопорошков оксидов металлов испарением импульсным потоком электронов. Известия высших учебных заведений: Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2009, (3), 50-54.
- [32] Артамонова О.В., Сергуткина О.Р., Чернышов Е.М. Золь-гель синтез наноразмерных частиц SiO<sub>2</sub> для модифицирования структуры цементного камня. Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал, 2010, (1), 9-17.
- [33] Мелихов И.В., Михеев Н.Б., Кулюхин С.А. Динамика образования твердого вещества в сильно пересыщенных средах. Журнал физической химии, 2010, 84(8), 1417-1420.
- [34] A. Khorsand Zak, W.H. Abd. Majid, Majid Darroudi, Ramin Yousefi Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles prepared in gelatin media. Materials Letters, 2011, 65(1), 70-73 (in press)
- [35] Scherrer P. Nachr. Ges.Wissen.Gottingen. Math. — Phys. Kl. 1918. B. 2. S. 98.
- [36] Kratky O. Instrumentation, Experimental Technique, Slit Collimation, in Small-angle X-ray scattering, London: Academic Press, 1983, 53 – 84.
- [37] Porod G. General Theory in Small-angle X-ray scattering, London: Academic Press, 1983, 17-52.
- [38] Guinier A., Fournet G. Small-angle Scattering of X-rays : New-York: Wiley, 1955, 268 P.
- [39] Guinier A. La diffraction des rayons X aux tres petits angles; application a l'etude de phenomenes ultramicroscopiques. Ann. Phys., 1939, 12, 161-237.
- [40] Schelten J., Hossfeld F. Application of spline functions to the correction of resolution errors in small angle scattering. J. Appl. Cryst. 1971, 4(3), 210-223.
- [41] Greville T.N.E. Theory and Applications of Spline Functions. London: Acad. Press, 1969.
- [42] Смирнов А.В., Сизиков В.С., Федоров. Б.А. Решение обратной коллимационной задачи для рентгеновского малоуглового изотропного рассеяния с помощью сплайновых функций. Изв. вузов. Приборостроение, 2006, 49, 41-47.
- [43] Stabinger H., Kratky O. A new technique for the measurement of the absolute intensity of X-ray small angle scattering. The moving slit method. Macromol. Chem., 1978, B. 179(№ 6), 1655-1659.
- [44] Ustinov E.A. Nitrogen Adsorption on Silica Surfaces of Nonporous and Mesoporous Materials. Langmuir, 2008, 24, 6668-6675.