НАНОСИСТЕМЫ: ФИЗИКА, ХИМИЯ, МАТЕМАТИКА, 2012, 3 (4), С. 101–113

УДК 544.08

МОРФОЛОГИЯ И РАЗМЕРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ НАНОКРИСТАЛЛОВ БЕМИТА, ПОЛУЧЕННЫХ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

С. А. Кириллова[1], А. В. Смирнов[2], Б. А. Федоров[2], А. А. Красилин[3,4], А. Н. Бугров[5], К. Г. Гареев[1], И. Е. Грачева[1], В. И. Альмяшев[1]

[1]Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина), Санкт-Петербург, Россия,
[2]Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия,
[3]Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия,
[4]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия,
[5]Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

refractory-sveta@mail.ru, smirnav@phd.ifmo.ru, borfedorov@rambler.ru, ikrasilin@gmail.com, bugrov.an@mail.ru, kggareev@rambler.ru, iegrachova@mail.ru, vac@mail.ru

PACS 81.07.-b, 06.30.Bp

Проведено комплексное физико-химическое исследование морфологических параметров наночастиц бемита и их агломератов. Показано, что комплексный подход к анализу наночастиц позволяет разрешить возникающие противоречия и повысить достоверность результатов измерения. Продемонстрированы возможности метода малоуглового рентгеновского рассеяния для характеризации наночастиц неизометрической формы. Рассмотрены особенности метода динамического светорассеяния при анализе агломератов пластинчатых наночастиц.

Ключевые слова: бемит, наночастицы, гидротермальный синтез, морфология частиц, размер частиц, распределение по размерам, агломераты, сканирующая электронная и зондовая микроскопия, динамическое рассеяние света, рентгеновская дифрактометрия, малоугловое рассеяние рентгеновского излучения, адсорбционно-структурный анализ.

1. Введение

Форма, размерные параметры наночастиц и их агломератов, распределение частиц нанопорошков по размерам определяют конструкционные и функциональные свойства наноматериалов [1–3]. В большой степени это относится к нанокомпозиционным материалам [4–9], дисперсиям наночастиц в жидких средах (наножидкостям) [10–15], формированию пленок и покрытий из наночастиц [16, 17]. Важную роль геометрические характеристики наноструктур играют в процессах химического взаимодействия твердых веществ и спекания порошков [18–20]. Высокая поверхностная энергия и повышенная реакционная способность наночастиц, приводящие к их агломерации, определяют как специфику формирования материалов на их основе, так и особенности методов их исследования. Для предотвращения агломерации наночастиц используют различные методики обработки поверхности с помощью стабилизирующих поверхностно-активных веществ, хелатообразующих агентов, кремнийорганических соединений и полимеров [21–23]. Оптимальными как с точки зрения использования, так и с точки зрения проведения физико-химического исследования представляются материалы, в которых индивидуальные наночастицы равномерно распределены в инертной матрице. Создание таких материалов позволяет кардинально решить проблему агрегативной устойчивости наночастиц, а, следовательно, повысить эффективность и адекватность оценки их физико-химических характеристик, в частности, морфологических особенностей.

В настоящее время создана большая группа методов, позволяющая определять геометрические характеристики наночастиц. Краткий обзор таких методов можно найти, например, в работах [24–26]. Вместе с тем, как было показано в работе [27], только комплексное использование ряда методов позволяет получить надежную информацию о форме, размерных параметрах наночастиц и их агломератов, распределение частиц нанопорошков по размерам. В указанной работе рассматривался случай анализа наночастиц, имеющих изометрическую форму и относительно узкое распределение частиц по размерам. Задача существенно осложняется при анализе геометрических характеристик нанопорошков, состоящих из частиц пластинчатой или стержнеобразной формы.

Данная работа посвящена анализу возможности использования как отдельных методов, так и комплекса методов для получения надежной информации о геометрических характеристиках нанопорошков, состоящих из пластинчатых наночастиц, на примере нанокристаллических порошков бемита, полученных в гидротермальных условиях.

2. Экспериментальная часть

Нанокристаллы бемита получали методом гидротермального синтеза. В качестве исходных веществ для гидротермальной обработки был использован гидроксид алюминия, полученный методом осаждения из 1М раствора хлорида алюминия раствором гидроксида аммония. Параметры гидротермальной обработки: температура 335 °C, давление 12,5 МПа, продолжительность процесса при указанных параметрах 3 ч.

Фазовый состав образцов контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием рентгеновского дифрактометра XRD-7000 Shimadzu (Япония) на CuK_α-излучении. Идентификация пиков на дифрактограмме проводилась с помощью программного комплекса PDWin 4.0 и пакета Crystallographica Search-Match. На основании полученных рентгеновских дифрактограмм порошков были рассчитаны средние размеры кристаллитов (областей когерентного рассеяния — ОКР). Расчет производился по формуле Шеррера [28]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\frac{(2\theta)}{2}}, \tag{1}$$

где D — размер частиц, нм; λ — длина волны рентгеновского излучения, нм; K — константа (величина K зависит от способа, которым определены уширения линии и формы кристаллов, в данном случае $K \approx 1$); β — ширина кривой распределения интенсивности на половине высоты максимума рефлекса; θ — угол Брэгга. Также для расчета ОКР был применен метод гармонического анализа профиля дифракционного пика (метод Уоррена—Авербаха), реализованный в программе Winfit (http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/krumm/html/software/winfit/winfitnews.html).

Оценку морфологии и размера полученных наночастиц и агломератов, образующихся при диспергировании нанопорошка в дистиллированной воде, проводили методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе FEI Quanta 200 (США) с последующим статистическим анализом изображений с помощью системы обработки и анализа изображений ImageJ (http://rsb.info.nih.gov/ij/index.html). Также для оценки морфологических параметров наночастиц бемита был использован метод атомно-силовой микроскопии с применением «полуконтактной» колебательной методики на микроскопе Ntegra Terma (NT-MDT, Россия, Зеленоград).

Площадь поверхности дисперсных материалов анализировалась на приборе серии СОРБИ (модификация СОРБИ N.4.1, ЗАО «МЕТА», Россия, Новосибирск), путем сравнения объемов газа-адсорбата, сорбируемого исследуемым образцом и стандартным образцом материала с известной удельной площадью поверхностью (методом тепловой десорбции). В качестве газа-адсорбата использовался азот. Определение удельной площади поверхности проводится по 4-точечному методу БЭТ [29].

Анализ распределения по размерам наночастиц, диспергированных в дистиллированной воде, проводили методом динамического светового рассеяния (лазерный анализатор размеров частиц Horiba LB-550, Япония).

Для определения средних размеров и формы наночастиц был использован также метод малоуглового рентгеновского рассеяния [30, 31]. Малоугловые измерения проводились с помощью блочной камеры «Kratky». Использовалось CuK_α-излучение. Коэффициент поглощения образца определяли с помощью приставки с движущейся щелью [32].

2.1. Рентгенофазовый анализ

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 1) исследуемый образец представляет собой нанопорошок оксигидроксида алюминия со структурой бемита (γ-AlO(OH)). Характерный размер ОКР для некоторых дифракционных пиков представлен в таблице 1.

ТАБЛИЦА 1. Характерный размер ОКР бемита

2θ, град.	$h\ k\ l$	d, нм	
		формула Шеррера	метод Уоррена—Авербаха
14,45	0 2 0	39	28
28,16	1 2 0	41	31
38,31	0 3 1	35	21
45,75	1 3 1	41	32
51,62	2 2 0	49	38
55,21	1 5 1	37	23
60,55	0 8 0	43	35

Среднее значение ОКР, определенное по формуле Шеррера, составило 41$\pm$5 нм, в то время как оценка среднего значения ОКР, исходя из обработки профиля дифракционных линий по методу Уоррена—Авербаха, составляет 30$\pm$6 нм.

2.2. Сканирующая электронная микроскопия

Перед проведением исследования подготавливалась водная дисперсия наночастиц бемита, которая подвергалась обработке в ультразвуковой ванне в течение 30 мин и распылению с помощью аэрографа на углеродную подложку. Затем препарат подвергался сушке, и на его поверхность методом магнетронного распыления наносилось проводящее покрытие. После чего проводилась съемка на сканирующем электронном микроскопе. На рис. 2 представлены микрофотографии анализируемой поверхности с высушенной дисперсией

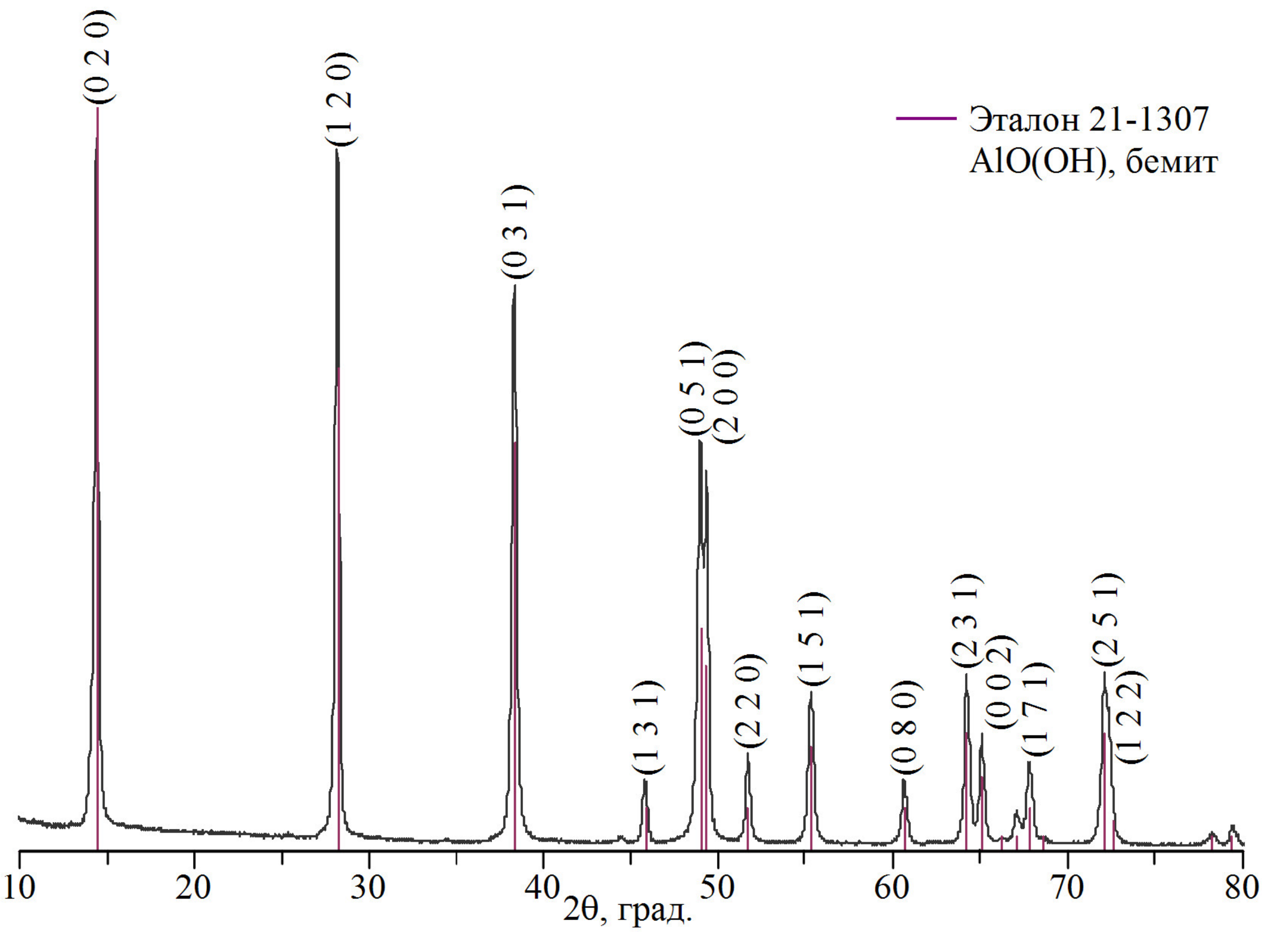

Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма исследуемого нанопорошка бемита (излучение CuK_α)

наночастиц бемита. На врезке каждой микрофотографии показан обработанный с помощью системы анализа изображений фрагмент.

На рис. 3 представлено распределение частиц (агломератов частиц) по размеру ребра, полученное в результате обработки микрофотографий, приведенных на рис. 2 в программе ImageJ.

Таким образом, на основании данных сканирующей электронной микроскопии можно утверждать, что частицы бемита представляют собой пластинки с морфологией широкой грани близкой к квадрату со стороной 166$\pm$63 нм. Следует обратить внимание, что более 40% частиц имеет размер ребра от 100 до 150 нм, 40% частиц имеют размер ребра от 150 до 250 нм, а остальные 20% находятся в агрегированном состоянии, причем, несмотря на то, что размер агломератов меняется, относительное количество агломератов данного размера остается близким.

2.3. Атомно-силовая микроскопия

Перед проведением исследования подготавливалась водная дисперсия наночастиц бемита, которая подвергалась обработке в ультразвуковой ванне в течение 30 мин и распылению с помощью аэрографа на полированную подложку из монокристаллического кремния. Затем препарат подвергался сушке. После чего проводилась съемка на атомно-силовом микроскопе. На рис. 4 представлены микрофотографии наночастицы бемита и агломерата

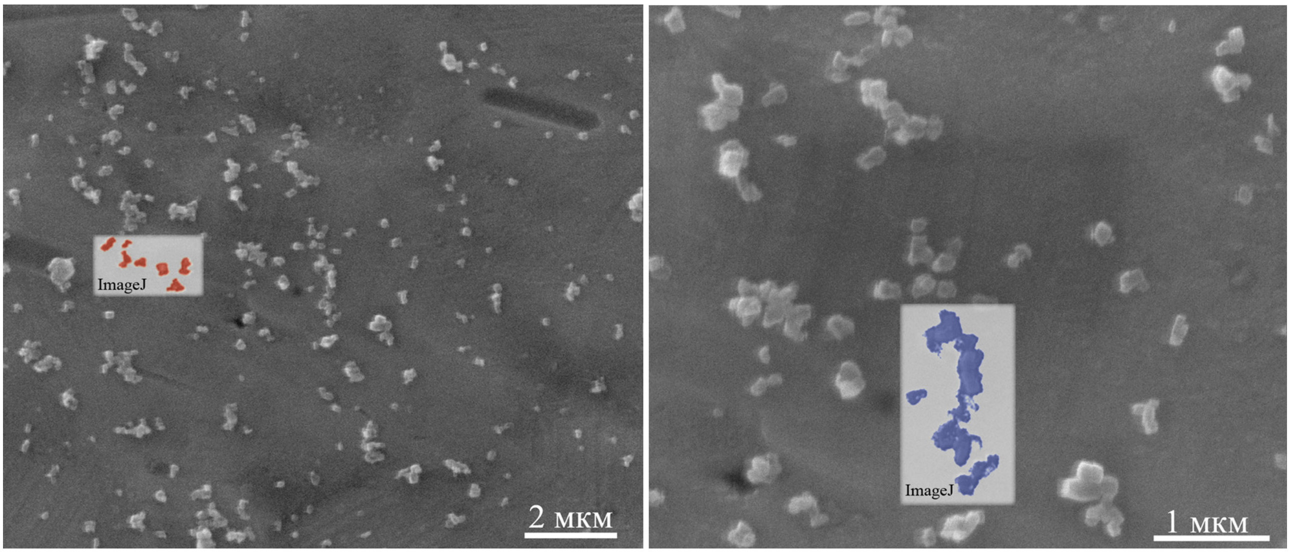

Рис. 2. Микрофотографии анализируемой поверхности, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (на врезках — результат обработки микрофотографий)

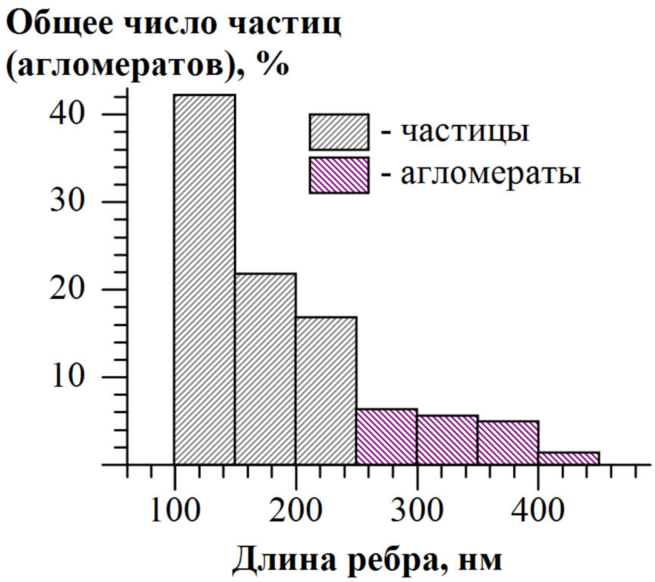

Рис. 3. Распределение количества частиц (агломератов частиц) от длины ребра квадратной грани

из наночастиц, образовавшегося на поверхности, а также их высотные профили. Статистическая обработка данных атомно-силовой микроскопии позволяет заключить, что толщина наночастиц бемита составляет 24±7 нм, а средний размер ребра — 100±20 нм. Размер ребра в хорошо согласуется с данными сканирующей электронной микроскопии (для наиболее распространенной фракции), в то время как толщина наночастиц оказывается более близкой к оценке, полученной при анализе профиля пиков рентгеновской дифрактометрии.

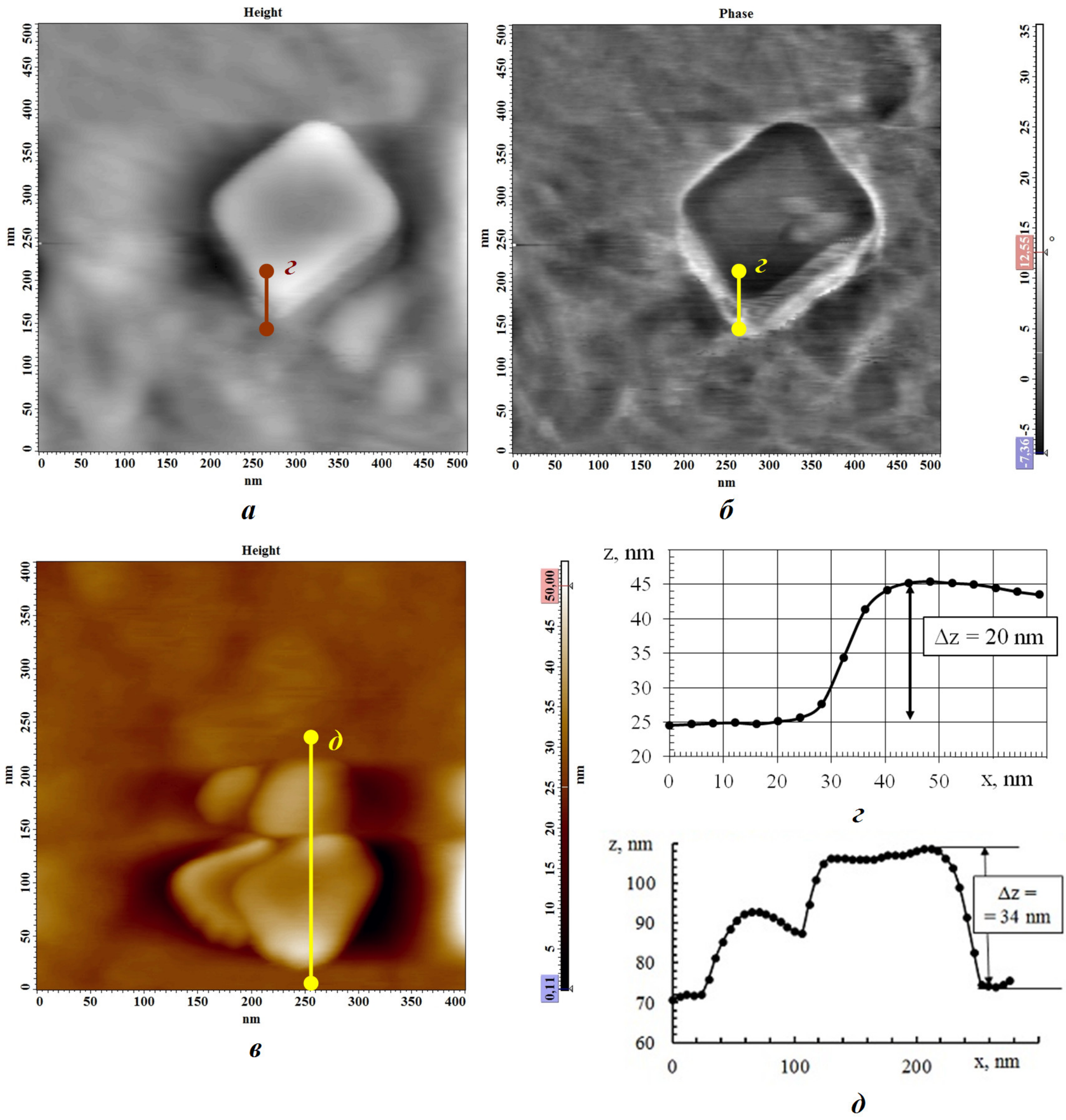

Рис. 4. Результаты атомно-силовой микроскопии наночастиц бемита: *а* — изображение наночастицы бемита в полуконтактном режиме съемки; *б* — изображение наночастицы бемита в режиме фазового контраста; *в* — изображение агломерата наночастиц бемита в полуконтактном режиме; *г* и *д* — профили высоты, отмеченные на изображениях *а*–*в*

2.4. Анализ удельной поверхности порошковых материалов адсорбционным методом БЭТ

Перед проведением измерений образец термостатировался при 100 °C в течение 45 мин. Значение удельной площади поверхности рассчитанное из наклона прямой графика БЭТ и отсекаемого отрезка на оси ординат для нанопорошка бемита составило 21,9±0,2 м^2/г.

2.5. Динамическое рассеяние света

Перед проведением исследования подготавливалась водная дисперсия наночастиц бемита, которая подвергалась обработке в ультразвуковой ванне в течение 30 мин и разбавлению дистиллированной водой непосредственно перед проведением измерений.

В качестве исходных данных для проведения анализа служила информация о показателе преломления воды (1,333), температурной зависимости вязкости воды ($2{,}6325758\cdot10^{-8}T^4–3{,}6103169\cdot10^{-5}T^3+0{,}018631T^2–4{,}2933532T+373{,}62098$ мПа·с) и показателе преломления бемита (1,645). Результаты трех последовательных измерений приведены на рис. 5.

На основании полученных данных можно заключить, что коэффициент диффузии для наночастиц бемита в водной дисперсии равен 0,574±0,001 мкм^2/с, а эквивалентный диаметр частиц (агломератов частиц) бемита составляет 259±73 нм (или радиус эквивалентной сферы — 130±36 нм).

Радиус эквивалентной сферы для единичной пластинки бемита исходя из длины ребер, определенных методом сканирующей электронной микроскопии и толщины, определенной методом рентгеновской дифрактометрии, который можно вычислить по формуле

$$R_{eq} = 0,61 \cdot \sqrt[3]{V_{particle}}, \qquad (2)$$

равен 50±12 нм, что в несколько раз меньше измеренного радиуса.

Таким образом, можно предположить, что определенный в эксперименте радиус эквивалентной сферы отвечает радиусу устойчивых агломератов наночастиц бемита в водной

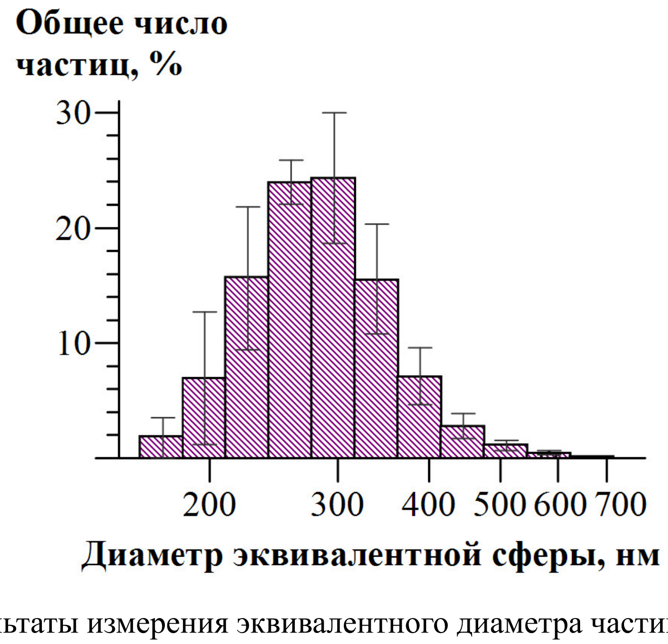

Рис. 5. Результаты измерения эквивалентного диаметра частиц (агломератов частиц) бемита методом динамического светорассеяния

дисперсии. Возможна оценка количества наночастиц в устойчивом агломерате (в допущении корректности всех проведенных измерений и корректности приближения модели эквивалентной сферы). В случае, если устойчивый агломерат состоит из 16 наночастиц бемита, радиус его эквивалентной сферы был бы равен 127±30 нм, что ближе всего к измеренному методом динамического светорассеяния значению радиуса эквивалентной сферы. Но эта оценка работает только в случае наиболее плотной упаковки наночастиц.

2.6. Рентгеновское малоугловое рассеяние

В настоящем исследовании проведены предварительные оценки толщины ламелл бемита и рассмотрены свойства их поверхностей.

Определение средней толщины ламелл бемита. В качестве исходной модели были выбраны хаотически ориентированные параллелепипеды, у которых две стороны (A и B) существенно больше третьей стороны (C).

Теоретический анализ. Для однородного параллелепипеда, стороны которого ориентированы вдоль координатных осей реального пространства (сторона $A = 2a$ ориентирована вдоль оси x, сторона $B = 2b$ — вдоль оси y, сторона $C = 2c$ — вдоль оси z), интенсивность рентгеновского рассеяния, как известно, определяется формулой

$$I\left(X, Y, Z\right) = (8abc)^2 \left[\frac{\sin aX}{aX} \times \frac{\sin bY}{bY} \times \frac{\sin cZ}{cZ}\right]^2, \tag{3}$$

где X, Y, Z — координатные оси обратного пространства, причем модуль его радиус-вектора $q = \sqrt{X^2 + Y^2 + Z^2} = \dfrac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$ (θ — угол рассеяния, λ — длина волны рентгеновских лучей).

Будем считать, что экспериментальная область углов рассеяния выбрана таким образом, что рентген не чувствителен к большим размерам параллелепипеда, то есть aX, $bY \gg 1$. В этом случае, как видно из формулы (3), во всей области обратного пространства, за исключением оси Z, интенсивность рассеяния практически равна нулю. Очевидно, что вдоль оси Z она определяется формулой

$$I(Z) = (8abc)^2 \left[\frac{\sin cZ}{cZ}\right]^2, \tag{4}$$

или

$$I(q) = (8abc)^2 \left[\frac{\sin cq}{cq}\right]^2, \tag{5}$$

так как $Z = q$.

Для получения интенсивности рассеяния от параллелепипеда $\tilde{I}(q)$ при его произвольной (хаотической) ориентации относительно первичного рентгеновского пучка необходимо интенсивность, заключенную в интервале dq, то есть $dI(q) = (8abc)^2 \left[\dfrac{\sin cq}{cq}\right]^2 dq$, распределить по шаровому слою $dV = 4\pi q^2 dq$ радиуса q и толщины dq. Тогда

$$\tilde{I}(q) = \frac{dI(q)}{dV} = \frac{(8abc)^2}{4\pi q^2} \times \left(\frac{\sin cq}{cq}\right)^2. \tag{6}$$

Если в экспериментальной области углов рассеяния существует участок, для которого величина cq мала, можно воспользоваться разложением $\sin cq$ в ряд, и тогда

$$\tilde{I}(q) \times q^2 = \frac{dI(q)}{dV} = \frac{(8abc)^2}{4\pi q^2} \times \left(1 - \frac{c^2q^2}{3} + \dots\right) \quad (7)$$

или

$$\ln\left[\tilde{I}(q) \times q^2\right] = \ln\frac{(8abc)^2}{4\pi} + \ln\left(1 - \frac{c^2q^2}{3} + \dots\right), \quad (8)$$

или, с учетом разложения логарифма в ряд при малых cq,

$$\ln\left[\tilde{I}(q) \times q^2\right] = \ln\frac{(8abc)^2}{4\pi} - \frac{c^2q^2}{3} + \dots. \quad (9)$$

Как следует из формулы (9), построение зависимости $\ln\left[\tilde{I}(q) \times q^2\right]$ от q^2 дает для указанного участка углов рассеяния прямую линию, наклон которой

$$\frac{\Delta\left(\ln\left[\tilde{I}(q) \times q^2\right]\right)}{\Delta\left(q^2\right)} = \frac{c^2}{3} = \frac{C^2}{12}, \quad (10)$$

что позволяет рассчитать толщину C ламелл.

Экспериментальная оценка толщины ламелл бемита. Были получены экспериментальные кривые рассеяния от порошка бемита (рис. 6, кривая *a*) в интервале углов рассеяния, отвечающих 0,2 нм$^{-1}$ $<$ q $<$ 3 нм$^{-1}$ с использованием щелевой коллимации. 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 (рис. 6, кривая *b*) [33–35]. Обе кривые приведены в двойном логарифмическом масштабе.

Исходя из изложенной выше теории, кривая b была перестроена в зависимость $\ln\left[\tilde{I}(q) \times q^2\right]$ от q^2 (рис. 7). Как видно, на кривой наблюдается четко выраженный прямолинейный участок, наклон которого равен 51,1 нм^2. Расчет по формуле (10) приводит к величине $C = 24,8$ нм.

Разумеется, полученная величина C является лишь средней оценкой толщины ламелл, и последующая задача состоит в расчете функции распределения этой толщины по всему ансамблю ламелл. Следует отметить, что данные малоуглового рентгеновского рассеяния хорошо коррелируют с оценками, полученными методом атомно-силовой микроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Оценка степени гладкости поверхности ламелл бемита. Метод рентгеновского малоуглового рассеяния позволяет оценить степень гладкости поверхности рассеивающих объектов. Если поверхность фрактальна, то зависимость $\ln\tilde{I}(q)$ от $\ln q$ оказывается прямолинейной, причем наклон $\dfrac{\Delta\ln\tilde{I}(q)}{\Delta q}$ прямой непосредственно определяет фрактальную размерность D поверхности по формуле

$$D = 5 - \left|\frac{\Delta\ln\tilde{I}(q)}{\Delta q}\right| \quad (11)$$

для случая щелевой коллимации и по формуле

$$D = 6 - \left|\frac{\Delta\ln I(q)}{\Delta q}\right| \quad (12)$$

для случая кривой с внесенными коллимационными поправками.

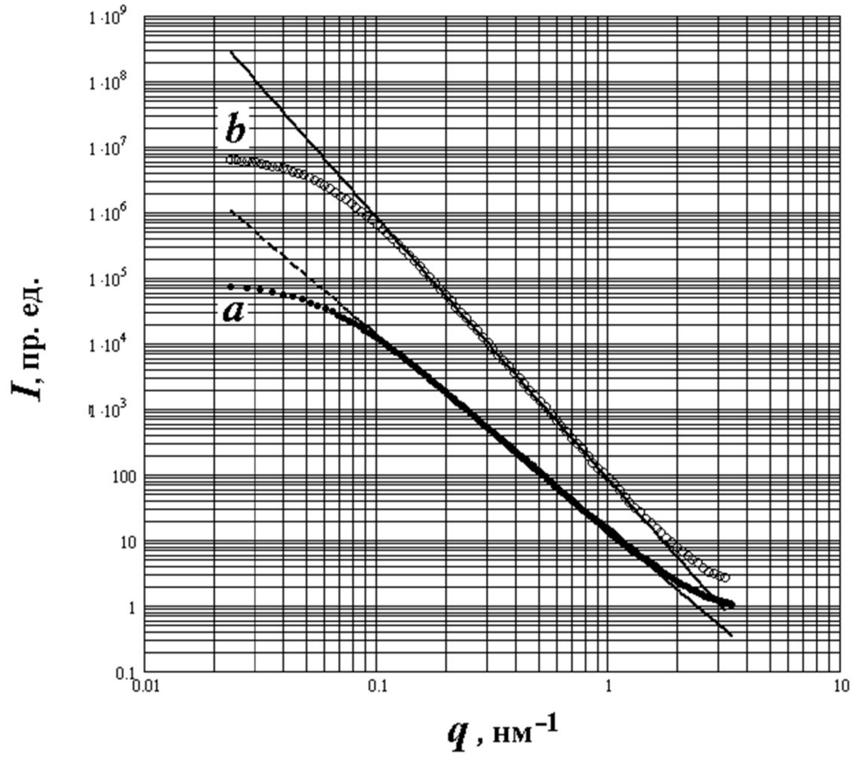

Рис. 6. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния от нанопорошка бемита: a — без коллимационных поправок; b — с коллимационными поправками на длину первичной щели и щели детектора

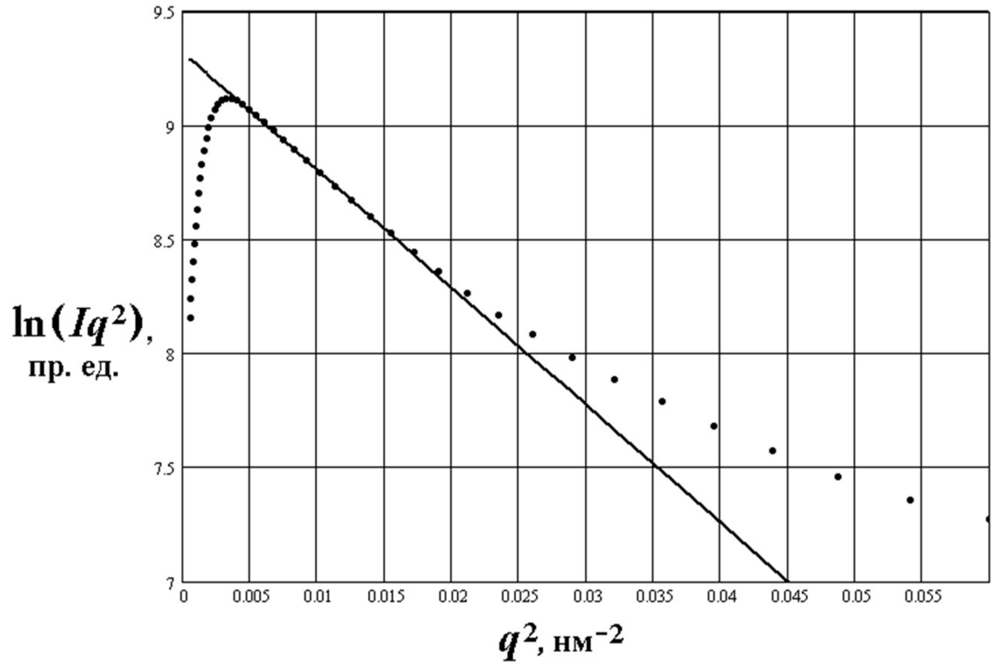

Рис. 7. Зависимость $\ln[I(q) \times q^2]$ от q^2, где $I(q)$ — кривая малоуглового рентгеновского рассеяния от нанопорошка бемита с внесенными коллимационными поправками. Наклон прямолинейного участка в области малых q связан с толщиной ламелл

Как видно, обе кривые на рис. 6 имеют прямолинейные участки, на которых интенсивность спадает более чем на три порядка. Расчеты фрактальной размерности как по формуле (11) для кривой a, так и по формуле (12) для кривой b приводят к одному и тому же значению величины $D = 2$. Это значение, согласно теории, отвечает абсолютно гладкой (геометрической) поверхности. Можно сделать вывод, что поверхности ламелл бемита гладкие.

2.7. Сравнение результатов оценки размерных параметров наночастиц бемита

Исходя из величины удельной поверхности порошка ($S_{\text{уд.}}$) и данных, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии, в предположении, что частицы представляют собой пластинки, где размер ребра (a) много больше толщины пластинки (d),

$$S_{\text{уд.}} = \frac{2a^2 + 4ad}{a^2 d\rho}, \tag{13}$$

откуда

$$d = -\frac{2}{\rho\left(\frac{4}{a\rho} - S_{\text{уд.}}\right)}, \tag{14}$$

где ρ — рентгеновская плотность бемита (3,071 кг/м^3), $d = 46 \pm 7$ нм. Полученное значение толщины пластинки коррелирует с размером ОКР рассчитанным по ширине дифракционных максимумов.

Значение размеров нанокристаллов, полученное по данным анализа уширения рентгеновских линий по сравнению с другими методами, как правило, завышено, что связано с особенностью методики определения уширения линий, по которой в большей степени учитываются более узкие линии, соответствующие кристаллам больших размеров [27]. Однако в случае анизотропных частиц следует учитывать, что вклад в уширение рентгенографических максимумов отражений от плоскости соответствующей толщине пластинки больше, чем от плоскостей соответствующих большей площади.

Толщина ламелл бемита, полученная с помощью рентгеновского малоуглового рассеяния, а также рассчитанная исходя из анализа профиля рентгенографического максимума и полученная методом атомно-силовой микроскопии в два раза меньше (24 нм), чем значение толщины пластинки, полученной исходя из удельной площади поверхности нанопорошка и данных, полученных сопоставлением результатов сканирующей электронной микроскопии и измерения удельной поверхности ($d = 46$ нм). Тем не менее, полученные различными методами значения имеют один и тот же порядок, что уже может быть достаточным для оценки качества полученного продукта.

При рассмотрении свойств поверхностей ламелл бемита сделан вывод о том, что поверхности гладкие, что хорошо коррелирует со значением величины удельной площади поверхности $S_{\text{уд.}} = 21,9$ м^2/г. Оценка длины ребра ламелл бемита исходя из толщины 24 нм и удельной площади поверхности 21,9 м^2/г не имеет корректного решения. Если варьировать значение удельной площади поверхности, то для средней длины ребра 150 нм и толщины 25 нм удельная площадь поверхности должна быть равна 34,7 м^2/г. Таким образом, возможно что метод сорбции-десорбции азота дает заниженную оценку (например из-за того, что пластинки плотно прилегают друг к другу плоскими гранями и на площади соприкосновения сорбции-десорбции азота не происходит).

Сравнение значений средних размеров наночастиц, рассчитанных из данных об удельной площади поверхности нанопорошка и полученных другими методами показывает, что с учетом данных о форме наночастиц и о распределении частиц по размерам, определенных на основании результатов сканирующей электронной микроскопии, сведения об удельной площади поверхности для частиц неизометрической формы и узкого распределения их по размерам могут быть дополнительной информацией для оценки среднего размера частиц. Метод динамического светорассеяния, несмотря на свои ограничения, является весьма ценным количественным способом оценки степени агломерированности наночастиц в различных дисперсионных средах *in situ*, но только в случае достаточной полноты данных о морфологии и размерных параметрах отдельных наночастиц.

3. Заключение

Резюмируя полученные результаты, можно сделать вывод, что только комплексный подход к определению размерных параметров наночастиц с пластинчатой морфологией, базирующийся на использовании широкого спектра методов и сравнительном анализе полученных этими методами результатов, может дать надежную информацию о размерных характеристиках нанопорошков, состоящих из нанопластинок. Следует отметить, что аналогичный результат был получен в работе [27] и при определении размерных параметров нанопорошков, состоящих из наночастиц изометрической формы.

Наряду с комплексным использованием методов определения размеров и формы наночастиц порошков, для повышения информативности каждого из используемых методов требуется их дальнейшее совершенствование. Важной составляющей развития методов было бы получение на их основе независимых данных о форме частиц и распределении их по размерам.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (ГК № 16.740.11.0030) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00889-а).

Авторы выражают признательность В. В. Гусарову за внимание к работе.

Литература

[1] Лякишев Н.П., Алымов М.И. Получение и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов — ЭЛИЗ, Москва, 2007. — 149 с.

[2] Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. — 2009. — Т. 78, № 9. — С. 867–888.

[3] Суздалев И.П., Максимов Ю.В. и др. Магнитные фазовые переходы в наноструктурах с различными кластерными упорядочениями // Российские нанотехнологии. — 2009. — Т. 4, № 7–8. — С. 102–108.

[4] Третьяков Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных нанокомпозитов на основе твердофазных нанореакторов // Успехи химии. — 2004. — Т. 73, № 9. — С. 974–998.

[5] Кононова С.В., Корыткова Э.Н. и др. Нанокомпозит на основе полиамидоимида с гидросиликатными наночастицами различной морфологии // Журнал прикладной химии. — 2007. — Т. 80, № 12. — С. 2064–2070.

[6] Голубева О.Ю., Юдин В.Е. и др. Нанокомпозиты на основе полиимидных термопластов и магниевосиликатных наночастиц со структурой монтмориллонита // Журнал прикладной химии. — 2007. — Т. 80, № 1. — С. 106–111.

[7] Yudin V.E., Svetlichnyi V.M. etc. Effects of nanofiller morphology and aspect ratio on rheo-mechanical properties of polyimide nanocomposites // Express Polymer Letters. — 2008. — V. 2, No. 7. — P. 485–493.

[8] Ярославцев А.Б. Композиционные материалы с ионной проводимостью — от неорганических композитов до гибридных мембран // Успехи химии. — 2009. — Т. 78, № 11. — С. 1094–1112.

[9] Кононова С.В., Корыткова Э.Н. и др. Полимер-неорганические нанокомпозиты на основе ароматических полиамидоимидов, эффективные в процессах разделения жидкостей // Журнал общей химии. — 2010. — Т. 80, № 6. — С. 966–972.

[10] 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. — V. 50, No. 19–20. — P. 4105–4116.

[11] Войтылов В.В., Войтылов А.В. и др. Строение водных дисперсий нанотрубок состава $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ // Журнал прикладной химии. — 2008. — Т. 81, № 2. — С. 218–222.

[12] Фокин Б.С., Беленький М.Я. и др. Критический тепловой поток при кипении водной дисперсии наночастиц // Письма в ЖТФ. — 2009. — Т. 35, № 10. — С. 1–5.

[13] Войтылов В.В., Войтылов А.В. и др. Электрооптические свойства водных суспензий нанотрубок на основе гидросиликата магния // Оптика и спектроскопия. — 2009. — Т. 106, № 1. — С. 54–59.

[14] Olson B.G., Decker J.J. etc. Aggregation of Synthetic Chrysotile Nanotubes in the Bulk and in Solution Probed by Nitrogen Adsorption and Viscosity Measurements // Journal of Physical Chemistry C. — 2008. — V. 112, No. 33. — P. 12943–12950.

[15] Альфимов А.В., Арысланова Е.М. и др. Диффузия света в среде с наноразмерными неоднородностями // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. — 2011. — Т. 72, № 2. — С. 105–108.

[16] Гофман И.В., Светличный В.М. и др. Модификация пленок термостойких полиимидов добавками гидросиликатных и углеродных наночастиц с различной геометрией // Журнал общей химии. — 2007. — Т. 77, № 7. — С. 1075–1080.

[17] Бондаренко С.А., Бондаренко Е.А. и др. Исследование структурных и оптических свойств пленочных фотонных кристаллов на основе микросфер SiO_2 // Известия ВУЗов. Сев.-Кав. Регион. Серия: Естеств. науки. — 2009. — Т. 1. — С. 38–41.

[18] Гусаров В.В. Быстропротекающие твердофазные химические реакции // Журнал общей химии. — 1997. — Т. 67, № 12. — С. 1959–1964.

[19] Гусаров В.В., Ишутина Ж.Н., Малков А.А., Малыгин А.А. Особенности твердофазной химической реакции образования муллита в наноразмерной пленочной композиции // Доклады Академии наук. — 1997. — Т. 357, № 2. — С. 203–205.

[20] Гусаров В.В., Суворов С.А. Высокоскоростное термическое уплотнение материалов // Журнал прикладной химии. — 1993. — Т. 66, № 3. — С. 525–530.

[21] Chien-Wei Chen, Xiu-Sheng Yang, Anthony S.T. Chiang. An aqueous process for the production of fully dispersible t-ZrO_2 nanocrystals // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. — 2009. — V. 40, No. 3. — P. 296–301.

[22] Бугров А.Н., Власова Е.Н. и др. Распределение наночастиц диоксида циркония в матрице поли-(4,4‘-оксидифенилен) пиромеллитимида // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. — 2012. — Т. 54, № 10, в печати.

[23] Iijima M., Kamiya H. Surface Modification for Improving the Stability of Nanoparticles in Liquid Media // KONA Powder and Particle Journal. — 2009. — V. 27. — P. 119–129.

[24] Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов — ИКЦ «Академкнига», Москва, 2006. — 311 с.

[25] Мошников В.А., Спивак Ю.М. Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики. — СПб.: Изд-во СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2009. — 80 с.

[26] Kirkland A.I., Hutchison J.L. Nanocharacterisation. — RSC Publishing, Cambridge, 2007. — 304 p.

[27] Альмяшева О.В., Федоров Б.А., Смирнов А.В., Гусаров В.В. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2010. — Т. 1, № 1. — С. 26–36.

[28] Scherrer P. Bestimmung der Grosse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Rontgenstrahlen // Nachr. Ges. Wissen. Gottingen. Math.-Phys. K1. — 1918. — V. 26. — S. 98–100.

[29] Грачева И.Е., Гузь А.В. и др. Наноматериалы: лабораторный практикум / Под ред. В. А. Мошникова. — СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2010. — 93 с.

[30] Kratky O. Instrumentation, Experimental Technique, Slit Collimation, in Small-angle X-ray scattering — London: Academic Press, 1983. — P. 53–84.

[31] Porod G. General Theory in Small-angle X-ray scattering — London: Academic Press, 1983. — P. 17–52.

[32] 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. — V. 179, No. 6. — P. 1655–1659.

[33] Schelten J., Hossfeld F. Application of spline functions to the correction of resolution errors in small angle scattering // J. Appl. Cryst. — 1971. —V. 4, No. 3. — P. 210–223.

[34] Greville T.N.E. Theory and Applications of Spline Functions — London: Acad. Press, 1969. — 212 p.

[35] 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. — Т. 49, № 1. — С. 41–47.