

На правах рукописи



Дзидзигури Элла Леонтьевна

Научно-методические основы исследования кристаллической структуры и  
свойств нанопорошков переходных металлов

Специальность 05.16.09 – материаловедение (металлургия)

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Москва 2017

Диссертационная работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» (НИТУ «МИСиС»)

**Официальные оппоненты:**

**Иванов Владимир Константинович,**  
доктор химических наук, чл.-корр. РАН,  
Федеральное государственное учреждение науки  
Институт общей и неорганической химии им.  
Н.С. Курнакова РАН

**Крапошин Валентин Сидорович,**  
доктор технических наук, профессор,  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Московский государственный  
технический имени Н.Э Баумана (национальный  
исследовательский университет) (МГТУ им.  
Н.Э. Баумана)

**Шляпин Сергей Дмитриевич,**  
доктор технических наук, профессор,  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования «Московский авиационный институт  
(национальный исследовательский университет)»

**Ведущая организация**

АО «Раменское приборостроительное  
конструкторское бюро»

Защита диссертации состоится «\_\_\_» февраля 2018 г. в \_\_\_ часов на заседании диссертационного совета Д 002.092.02 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН по адресу: 141432, МО, г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 8.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИСМАН РАН и на сайте <http://www.ism.ac.ru/struct/qualify/avto.htm>

Автореферат разослан «\_\_\_» 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.092.02

к.ф.-м.н.



Гордополова Ирина Сергеевна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Два последних десятилетия отмечены бурным развитием исследований малых атомных систем, свойства которых чрезвычайно важны как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения. Дело в том, что подобные объекты обладают особым комплексом свойств, которые являются промежуточными между характеристиками изолированных атомов и конденсированного состояния. Это открывает возможность перехода к новому поколению материалов, свойства которых изменяются не путём варьирования химического состава или специальной обработкой, а в результате регулирования их размеров.

Миниатюризация материалов до наноразмеров, в отличие, например, от микроэлектроники или микросистемной техники, не является самоцелью, а средством получения новых функциональных качеств. Даже в тех случаях, когда уменьшение линейных размеров материалов является технически выполнимым, оно может оказаться бессмысленным вследствие изменения поведения физических свойств при малых масштабах. В связи с этим возникает ряд вопросов, непосредственно связанных с разработкой новых технологий. Когда конечность размеров материала начинает сказываться на уровне его физических и химических свойств? Или наоборот. Какое количество атомов должно объединиться, чтобы сформировать то или иное свойство материала?

Понимание и объяснение свойств, характерных для наночастиц, а также физики явлений, происходящих с подобными ограниченными системами, связано с важнейшими практическими приложениями во многих областях науки и техники. Прикладной интерес к наноматериалам обусловлен возможностью значительной модификации и даже принципиального изменения свойств известных материалов при переходе в нанокристаллическое состояние, новыми возможностями, которые открывает нанотехнология в создании материалов и изделий из структурных элементов нанометрового размера. Например, значительным коммерческим фактором в химической промышленности является разработка катализаторов. Модификация свойств известных материалов с использованием частиц малого размера и разработка процессов формирования наночастиц являются предметом изучения современного материаловедения. Самоочищающиеся поверхности и пигменты также могут служить типичным примером использования наноструктур. Другие практические приложения связаны с электроникой, микроэлектроникой, оптикой, магнетизмом.

Особое строение и свойства малых атомных агрегаций представляют также значительный научный интерес, так как являются промежуточными между строением и свойствами изолированных атомов и массивного (объёмного) твёрдого тела. Однако вопрос и том, как быстро нарастает и на каком этапе объединения атомов завершается формирование того или иного свойства массивного кристалла, до сих пор не решён. Не вполне ясно, каковы и как могут быть разделены вклады поверхностных (связанных с границами раздела) и объёмных (связанных с размером частиц) эффектов в свойства наноматериалов. Поэтому важным является изучение механизма изменения свойств при переходе от наноматериалов к крупнокристаллическим (массивным) материалам, требуются систематические исследования промежуточного звена – изолированных наночастиц или компактного твёрдого тела с зёрнами нанометрового размера. Подобные исследования могут обеспечить практическую возможность создания материалов с заданными свойствами.

В настоящее время существует несколько методов исследования, с помощью которых определяются размерные характеристики наноразмерных сред. Соответственно, измеряется ряд величин, которые могут характеризовать дисперсность наноматериалов. При этом абсолютные значения данных размеров могут сильно различаться. Однако

единого мнения относительно того, какой из полученных результатов считать истинным, на сегодняшний день не сформировано.

**Цель работы.** Разработка методических основ и экспериментальное исследование размерных характеристик, физических свойств и структуры нанопорошков для использования при получении металлических наноструктур на основе Fe, Ni, Co, Cu, Mo, W, Mg, Pt, Pd с заданными свойствами.

Для реализации поставленной цели решались следующие **основные задачи**:

1. Вывод аналитических соотношений между размерными величинами совокупности объектов, распределённых по логарифмически-нормальному закону.
2. Разработка, развитие и внедрение методов исследования наноразмерных материалов.
3. Экспериментальное исследование дисперсных характеристик, структуры и свойств нанопорошков металлов.
4. Установление особенностей свойств нанопорошков металлов, вызванных их размерами, и размерных зависимостей свойств материалов.
5. Разработка условий получения нанопорошков металлов с заданными свойствами для практической реализации в различных областях

#### **Научная новизна**

1. Впервые установлены аналитические зависимости между величинами средних размеров частиц нанопорошков, измеренными различными методами, которые распределены по логарифмически-нормальному закону распределения.
2. Выдвинута гипотеза, что физические свойства наночастиц зависят от размера по закону  $F \sim D^{-n}$ , где  $\frac{1}{2} \leq n \leq 2$ . Экспериментально показано, что коэрцитивная сила частиц Co в диапазоне среднеобъёмного диаметра 86 – 43 нм зависит от размера по закону  $H_c \sim d^{-2}$ .
3. Химическими методами получены нанопорошки Fe, Ni, Co, Cu, Mo, W, обладающие более совершенной кристаллической структурой по сравнению с крупнокристаллическими аналогами
4. Экспериментально измерены величины периодов кристаллических решёток в металлических наночастицах, которые меньше соответствующих значений для массивных материалов на 0,1 – 0,6 % в диапазоне размеров  $D_{[4.3]}$  от 20 до 75 нм.
5. Впервые экспериментально обнаружено уменьшение величины отношения уширений двух порядков отражения от одной плоскости до значений меньших, чем разрешено кинематической теорией рассеяния, у нанопорошков Fe, Ni, Co, Cu, Mo, W.

#### **Практическая значимость**

- 1 Впервые при разработке специализированного программного обеспечения Diffract в АО «Научные приборы» (Санкт-Петербург, Россия) в практику обработки рентгенодифракционных данных внедрен метод расчёта распределения ОКР по размерам.
- 2 Предложен способ оценки состава наноразмерного двухкомпонентного твёрдого раствора на основе результатов рентгеноструктурного анализа; зависимость периода решётки твёрдого раствора от содержания растворённого элемента в нанодисперсном материале устанавливается путём расчёта разницы между периодом решётки растворителя в крупнокристаллическом состоянии и периодом решётки чистого растворителя в наносостоянии, полученным тем же способом, что и твёрдый раствор, и корректировки зависимости периода решётки от содержания растворённого элемента, установленной для крупнокристаллических материалов. Способ защищён патентом РФ.

- 3 На основе определения содержания кислорода в материале методом термогравиметрии разработан способ расчёта толщины однофазной оксидной плёнки на поверхности сферических наночастиц металлов известной дисперсности.
- 4 Определены оптимальные размерные характеристики и фазовые составы биологически активных нанопорошков на основе Fe, Mg и Cu, показавших свою биологическую эффективность при применении в ранозаживляющих и антибактериальных лекарственных средствах.
- 5 Установлены оптимальные составы металл-углеродных гетерогенных катализаторов, представляющих собой наночастицы твёрдого раствора Pt–Ru в углеродной матрице, обеспечивающие 100 %-ную конверсию циклогексана при полной селективности по бензолу.

Методики, разработанные в диссертации, и результаты исследований изложены в учебных пособиях и предназначены для использования в учебном процессе для преподавания специальных дисциплин студентам и магистрантам, обучающимся по направлениям 150100 «Материаловедение и технологии материалов», 150400 «Металлургия», 152100 «Наноматериалы», 210100 «Электроника и нанoeлектроника». С использованием материалов диссертационного исследования разработаны лабораторные и практические работы.

**Достоверность** результатов, научных положений и выводов, полученных в работе, основывается на физическом обосновании проведённых экспериментов, использовании классических экспериментальных методов исследования материалов и высокоточного современного оборудования, воспроизводимости экспериментальных данных, качественном и количественном соответствии с результатами, полученными другими авторами в данной области исследования, и использовании классических методов математического и статистического анализа экспериментальных данных.

#### **Методология и методы исследования**

Методологическую основу диссертационного исследования составляют общенаучные и специальные методы познания и основанные на них теоретические и экспериментальные научные методы исследования.

Экспериментальные методы исследования выбирались в соответствии с поставленной целью диссертационной работы с учётом особенностей изучаемых объектов и включают: метод электронной микроскопии с использованием полевого эмиссионного растрового электронного микроскопа JSM-6700F с приставкой энергодисперсионного микроанализатора JED-2300F («JEOL», Япония) и просвечивающего электронного микроскопа EM-301 фирмы («Philips», Нидерланды); методы рентгеновской дифрактометрии на рентгеновских дифрактометрах «Гайгерфлекс» («Rigaku», Япония) и «Дифрей» («Научные приборы», Россия); метод измерения удельной поверхности порошковых материалов на анализаторе удельной поверхности и пористости «Acussorb 2100» («Micromeritics», Франция) по низкотемпературной адсорбции азота; метод вибрационной анизометрии на вибрационном анизометре (МГУ, Россия); метод фотоэлектронной микроскопии на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре РН1 5500 ESCA (Physical Electronics, США), метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии на рентгеновском аналитическом микрозонде-микроскопе РАМ-30μ (АО «Научные приборы», Россия). Для статистической обработки экспериментальных данных использовались стандартные и специально разработанные методики и программы.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Методика оценки состава двухкомпонентного наноразмерного твёрдого раствора по данным рентгеноструктурного анализа.
2. Методика определения толщины однофазной оксидной плёнки на поверхности сферических частиц по данным термогравиметрического анализа.

3. Математические соотношения между размерными величинами совокупности частиц, распределённых по логарифмически-нормальному закону распределения.
4. Размерные зависимости параметра кристаллической решётки и коэрцитивной силы нанопорошков кобальта.
5. Экспериментально определённая взаимосвязь размеров и структурных характеристик нанопорошков Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W, Pt, Pd, Mg..
6. Физико-химические характеристики биологически активных наноразмерных порошков Fe, Mg и Cu.
7. Фазовые составы, дисперсные и структурные характеристики металл-углеродных гетерогенных катализаторов C–Pt–Ru, обеспечивающие 100 %-ную конверсию циклогексана при полной селективности по бензолу.

**Личный вклад автора** состоит в постановке задачи и проведению исследований по изучению фазового состава, структуры, дисперсности, магнитных свойств нанопорошков металлов, внедрению метода расчёта распределения ОКР по размерам, обработке экспериментальных данных и определении аналитических зависимостей, проведении численных расчётов, в анализе и обобщении полученных результатов; в выводе аналитических соотношений между размерными характеристиками частиц, имеющих логарифмически-нормальное распределение по размерам; в обобщении литературных данных по размерным зависимостям физических свойств; в разработке методики оценки состава двухкомпонентного твёрдого раствора в наноразмерном состоянии.

Представление изложенных в диссертации и выносимых на защиту экспериментальных и расчётных результатов, полученных в совместных исследованиях, согласовано с соавторами.

**Публикации.** Материалы диссертационной работы изложены в 68 статьях в журналах, рекомендованных ВАК для публикации научных результатов диссертации на соискание ученой степени доктора наук. С использованием материалов диссертационного исследования изданы 8 учебных пособий.

**Апробация работы.** Основные результаты и положения работы докладывались и обсуждались на: Всероссийской научно-техн.конф. «Современные технологии в машиностроении» (Пенза, 1996); Международном аэрозольном симпозиуме Секция «Ультрадисперсные порошки» (Москва 1996); Первой и Второй Национальной конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (Дубна, 1997; Москва, 1999); Международной конференции «Новейшие процессы и материалы в порошковой металлургии» (Киев, 1997); IV, V, VI, VII, VIII, IX, X Всероссийские конф. «Физикохимия ультрадисперсных систем» (Обнинск, 1998; Екатеринбург, 2000; Томск, 2002; Ершово, Московская обл., 2005; Белгород, 2008; Ижевск, 2010; Ростов-на-Дону, 2012); Fourth International Conference in Nanostructured Materials (Stockholm, Sweden, 1998); Всероссийской научн.-техн. конф. «Новые материалы и технологии. НТМ-98» (Москва,1998); Второй межрегиональной научно-тех. конф. «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы». «Получение, свойства, применение» (Ставеровские чтения) (Красноярск, 1999); Conference on Nanostructured Materials «NANO-2000» (Sendai, Japan, 2000); 4<sup>th</sup> International Symposium of Croatian Metallurgical Society «Materials and Metallurgy» (Opatija, Croatian, 2000); X World Round Table Conference on Sintering «Science of in the XXI cnture» (Belgrade, Yugoslavia,2002); Международной конф. «Новые перспективные материалы и технологии их получения» (Волгоград, 2004); Международной научно-техн. конф. «Теория и технология процессов пластической деформации –2004» (Москва, 2004); 1-ая и 2-я Всероссийской конф. «Нано-2004» (Москва, 2004) и «НАНО-2007» (Новосибирск, 2007); III международном семинара «Наноструктурные материалы–2004» (Минск, Беларусь, 2004); Всероссийской научно-техн. конф. с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры,

материалы» (4 Ставеровские чтения) (Красноярск, 2005), (5 Ставеровские чтения) (Красноярск, 2009), (VI Ставеровские чтения) (Бийск, 2012), (VII Ставеровские чтения) (Красноярск, 2015); Четвёртой Всероссийской Каргинской конференции «Наука о полимерах 21-веку». (Москва, 2007); IV и XI международных научно-практических конф. «Новые полимерные композиционные материалы». (Нальчик, 2008), (Нальчик, 2015); Международной научно-техн. конф. «Нанотехнологии и наноматериалы» (Москва, 2009); X Международной конф. «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов» (Украина, 2007); XXI Международной конф. «Новое в магнетизме и магнитных материалах» (Москва, 2009); Третьей международной конф. «Кристаллофизика 21-века» (Черноголовка, 2006); ХУІІІ Менделеевском съезде по общей и неорганической химии (Москва, 2007); Международной конф «Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь-Россия-Украина» (Минск, 2008); Всероссийская конф. «Применение дисперсных и ультра-(нано-) дисперсных порошковых систем в промышленных технологиях» (С.-Петербург, 2008); Всероссийской конф. «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к Наноиндустрии» (Ижевск, 2009); Всероссийской конф. «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» (Москва, 2009); Научной конференции ИНХС РАН, посвященной 75-летию Института (Москва, 2009); Четвертой Всероссийской конф. с международным участием «Химия поверхности и нанотехнология» (СПб, 2009); Научные сессии МИФИ-2010, МИФИ-2011, НИЯУ МИФИ-2012, НИЯУ МИФИ-2013, НИЯУ МИФИ-2014, НИЯУ МИФИ-2015 (Москва, 2010); 12-й Международной научно-практ. конф. «Ресурсосберегающие технологии ремонта, восстановления и упрочнения деталей машин, механизмов, оборудования, инструмента и технологической оснастки от нано до макроуровня» (С.-Петербург 2010); IV Euro-Asian Symposium EASTMAG-2010 (Ekaterinburg, 2010); Международной научно-практ. конф. «Нанотехнологии функциональных материалов» (С.-Петербург, 2010); X International Conference on Nanostructured Materials (Roma, Italy, 2010); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); European Congress on Advanced Materials and Processes (Euromat 2011) (Монпелье, Франция, 2011); Третьей международной научно-техн. конф. «Нанотехнологии и наноматериалы», (Москва, 2011); 19<sup>th</sup> International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials «ISMANAM 2012» (Moscow, Russia, 2012); Symposium «Advances in Surface Engineering: Alloyed and Composite Coatings II» (San Antonio, Texas, 2013); Четвертой Международной конф. «От наноструктур, наноматериалов и нанотехнологий к Наноиндустрии (Ижевск, 2013); Международной научно-техн. конф. «Современные металлические материалы и технологии (СММиТ 2013)» (СПб, 2013); 10-th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN13) (Thessaloniki, Greece, 2013); III Международной конференции по химии и химической технологии (Ереван, 2013); Fifteen annual conference «Nanoparticles of chromium dioxide with coherent reversal YUCOMAT 2013» (Montenegro, 2013); XIII международной учебно-методической конф «Современный физический практикум» (Новосибирск, 2014); XII International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2014) (Moscow, 2014); International Conference on Diamond and Carbon Materials (DIAM 2014) (Madrid, 2014); Научной конф. ИНХС РАН, посвященная 80-летию со дня рождения академика Н.А. Платэ (Москва, 2014); Шестой всероссийской Каргинской конф. «Полимеры – 2014» (Москва, 2014); Международной научно-технической конф. «Инновационные технологии в минерально-сырьевом комплексе на базе научных достижений, автоматизации и диспетчеризации предприятий» (С.-Пб, 2014); Пятой научной конференции «Органические и гибридные наноматериалы» (Иваново, 2015); IX Всероссийской научной конференции «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, 2016); Международной научно-практической конференции «Наноматериалы и технологии – VI» (Улан-Удэ: 2016), XII международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (Нальчик, 2016).

**Объём диссертации:** диссертация изложена на 282 страницах машинописного текста, состоит из введения, 5 глав и заключения, содержит 44 таблицы, 145 иллюстраций, список литературы из 298 наименований и 8 приложений.

## Содержание работы

### 1 Взаимосвязь размерных характеристик нанопорошков

При синтезе и изучении нанопорошков основным вопросом является размер морфологических составляющих получаемого материала. Однако, как показывает практика, измерения различными методами определяют несколько размерных величин, которые могут характеризовать дисперсность нанопорошков. При этом абсолютные значения данных размеров могут сильно различаться.

Кроме того, в подавляющем большинстве случаев наноматериалы представляют собой полидисперсные системы, состоящие из частиц различной крупности. Разброс по размерам сильно изменяет физико-химические свойства материала. Поэтому кроме средних величин важной размерной характеристикой нанопорошков является его гранулометрический состав. В наноразмерных порошках функция распределения частиц по размерам в подавляющем числе случаев описывается логарифмически-нормальным законом распределения.

В настоящее время для определения размерных характеристик нанопорошков наиболее распространёнными являются следующие методы исследования: электронная микроскопия (растровая, просвечивающая, высокого разрешения); зондовая микроскопия; адсорбционные методы, в первую очередь определение удельной поверхности по низкотемпературной адсорбции азота; дифракционные методы, прежде всего рентгеновская дифрактометрия.

Из перечисленных методов прямыми являются только первые два, которые позволяют определять арифметические диаметры  $D_i$  отдельных частиц нанопорошка, а по

совокупности измерений – средний арифметический диаметр  $D_{[1,0]} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i}{n}$ , где  $n$  – число частиц. Все остальные методы являются косвенными. Это требует не только сравнения получаемых значений с прямыми методами, но и понимания, какой именно размер измерялся в данном методе.

Методом низкотемпературной адсорбции азота измеряется удельная площадь поверхности материала  $S_{уд}$  – отношение общей поверхности вещества к его массе, а затем могут быть вычислены средневзвешенные объёмно-поверхностные диаметры

исследуемых материалов  $D_{[3,2]} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i^3}{\sum_{i=1}^n D_i^2}$

По данным рентгеновской дифрактометрии рассчитываются размеры областей когерентного рассеяния. Непосредственно из эксперимента определяется истинное физическое уширение дифракционной линии, которое позволяет вычислить

средневзвешенные объёмные диаметры ОКР  $D_{ОКР} = \frac{\sum_{i=1}^n D_i^4}{\sum_{i=1}^n D_i^3}$ .

Сравнение единичного измерения размера частицы с результатами расчёта средневзвешенного объёмного диаметра ОКР не корректно, т.е. сравнивать  $D_{эл\cdot арифм}$  и  $D_{окр}$  впрямую нельзя. Можно определять арифметические диаметры большого количества частиц в соответствии с требованиями статистической теории, а затем рассчитывать из



них средневзвешенный объёмный диаметр. Либо определять арифметические размеры ОКР. В связи с этим необходимо установить соотношение между размерами, определёнными разными методами

При логарифмически-нормальном распределении частиц по размерам для линейной случайной величины  $\xi$  математическое ожидание будет равно:  $M(\xi) = e^{\frac{1}{2}\sigma^2+a}$ , где  $\sigma$ ,  $a$  – параметры логнормального распределения,  $k = 1, 2, \dots, N$ . Разность математических ожиданий куба и линейной случайной величины составит:

$$M(\xi^3) - M(\xi) = e^{\frac{3}{2}\sigma^2+a} - e^{\frac{1}{2}\sigma^2+a} = \frac{e^{\sigma^2+2a} \cdot (e^{\sigma^2} - 1)}{e^{\frac{1}{2}\sigma^2+a}} = \frac{D(\xi)}{M(\xi)},$$

где  $D(\xi) = e^{\sigma^2+2a} \cdot (e^{\sigma^2} - 1)$  – дисперсия логнормального распределения.

Поскольку для дискретной случайной величины среднее арифметическое значение стремится к математическому ожиданию распределения, то:

$$D_{[3,0]} = D_{[1,0]} + D(\xi)/M(\xi) \quad (1)$$

Для средневзвешенного объёмно-поверхностного диаметра справедливо соотношение

$$\frac{\sum_{i=1}^n D_i^3}{\sum_{i=1}^n D_i^2} = e^{\frac{5}{2}\sigma^2+a}$$

Соответственно, разность между средневзвешенным объёмно-поверхностным и средним арифметическим диаметрами равна:

$$\frac{\sum_{i=1}^n D_i^3}{\sum_{i=1}^n D_i^2} - M(\xi) = e^{\frac{5}{2}\sigma^2+a} - e^{\frac{1}{2}\sigma^2+a} = M(\xi) \cdot (e^{2\sigma^2} - 1)$$

Аналогично для средневзвешенного объёмного диаметра справедливо соотношение:

$$\frac{\sum_{i=1}^n D_i^4}{\sum_{i=1}^n D_i^3} = \frac{e^{8\sigma^2+4a}}{e^{\frac{9}{2}\sigma^2+3a}} = e^{\frac{7}{2}\sigma^2+a}$$

Разность между средневзвешенным объёмным и арифметическим диаметрами будет:

$$\frac{\sum_{i=1}^n D_i^4}{\sum_{i=1}^n D_i^3} - M(\xi) = e^{\frac{7}{2}\sigma^2+a} - e^{\frac{1}{2}\sigma^2+a} = M(\xi) \cdot (e^{3\sigma^2} - 1)$$

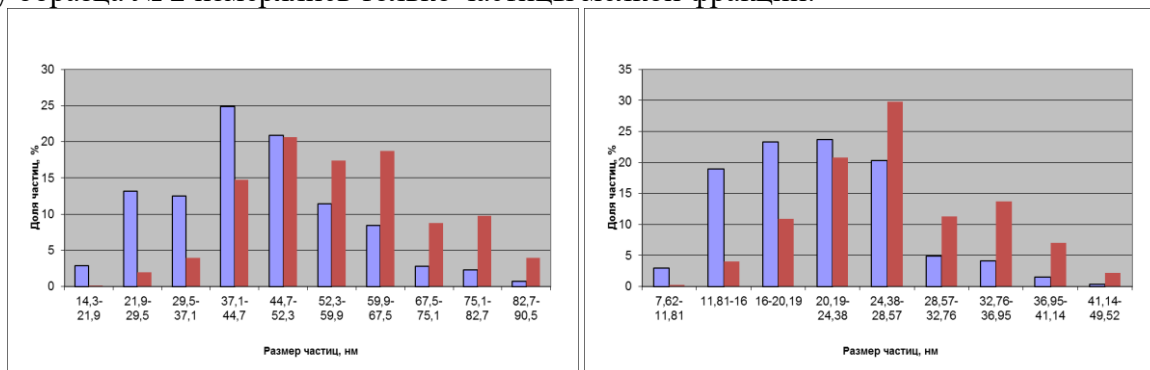
Таким образом, средневзвешенный объёмно-поверхностный диаметр больше среднеарифметического в  $(\exp(2\sigma^2) - 1)$  раз, а средневзвешенный объёмный больше среднеарифметического в  $(\exp(3\sigma^2) - 1)$  раз.

Для проверки полученных соотношений предпринято исследование размерных характеристик нанопорошков металлов рядом наиболее используемых в настоящее время методов определения дисперсности наноматериалов: просвечивающей и растровой электронной микроскопией, рентгеновской дифракцией и низкотемпературной адсорбцией азота.

Нанопорошки меди получены в плазменном реакторе с принудительной газовой закалкой. Исследованные порошки различаются интенсивностью закалки: в образце № 2 интенсивность закалки была выше, чем в образце № 1. Результаты рентгенофазового

анализа показали, что образцы состояли из фазы металлической меди, оксидные фазы рентгенографически не обнаруживались.

Электронные микрофотографии нанопорошков Cu показывают, что форма частиц близка к равноосной. Они собраны в пространственные пористые структуры. Образец № 2 визуальнo значительно мельче первого, однако в нём наблюдаются крупные включения размером более 100 нм. Гистограммы распределения частиц по размерам, построенные по результатам измерения не менее 1000 частиц в каждом образце, представлены на рисунке 1; у образца № 2 измерялись только частицы мелкой фракции.



а)

б)

Рисунок 1 – Гистограммы распределения по размерам частиц исходных нанопорошков меди: а – № 1; б – № 2; светлые – средние арифметические диаметры, тёмные – средние объёмные диаметры

Гистограммы распределения арифметических диаметров у обоих образцов имеют слабо асимметричный характер. Математическое ожидание дискретного распределения для образца № 1 равно 45, для образца № 2 – 21, среднеквадратические отклонения – 14 и 6, соответственно (таблица 1). Там же приведены результаты расчета средневзвешенных объёмных диаметров ОКР  $D_{[4,3]Шер}$  и  $D_{[4,3]Сел}$ , величины удельной поверхности и рассчитанные по этим значениям эффективные средневзвешенные объёмно-поверхностные диаметры  $D_{эф[3,2]}$  нанопорошков.

Таблица 1 – Размерные характеристики нанопорошков меди

| Образец         | Фаза | $S_{уд}$ ,<br>м <sup>2</sup> /г | $D_{эф[3,2]}$ ,<br>нм | $D_{эл[1,0]}$ ,<br>нм | $D_{эл[3,0]}$ ,<br>нм | $D_{эл[4,3]}$ ,<br>нм | $D_{[4,3]Шер}$ ,<br>нм | $D_{[4,3]Сел}$ ,<br>нм |
|-----------------|------|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| № 1<br>исходный | Cu   | 13,5                            | 50                    | 45                    | 49                    | 72                    | 46                     | 44                     |
| № 2<br>исходный | Cu   | 26                              | 26                    | 21                    | 23                    | 37                    | 36                     | 34                     |

Гистограммы распределения объёмных диаметров у обоих образцов сдвигаются в область больших значений (см. рисунок 1). При этом средний арифметический и средний объёмный размеры незначительно отличаются друг от друга (см. таблица 1), что связано с малым количеством частиц большого диаметра. По формуле (1) средний объёмный диаметр у образца № 1 равен 49 нм, у образца № 2 – 23 нм. Полученные  $D_{эл[3,0]}$  эквивалентны значениям средних объёмных диаметров, определённых в результате пересчёта гистограмм распределения арифметических диаметров в гистограммы распределения объёмных диаметров.

Зависимости доли частиц на каждом интервале от среднего значения арифметического и объёмного диаметра на этом интервале у обоих образцов

аппроксимируются функцией логарифмически-нормального закона распределения (рисунок 2 и 3). Или в аналитическом виде для первого и второго образцов будет:

$$f(x) = \frac{1}{x \cdot \sqrt{2 \cdot \pi} \cdot 0,304} \cdot e^{-\frac{(\ln x - 3,760)^2}{0,185}} \quad f(x) = \frac{1}{x \cdot \sqrt{2 \cdot \pi} \cdot 0,280} \cdot e^{-\frac{(\ln x - 3,005)^2}{0,157}}$$

В этих уравнении  $a_1 = 3,760$ ,  $\sigma_1 = 0,3041$ ,  $a_2 = 3,005$ ,  $\sigma_2 = 0,2801$ . Средние объёмные диаметры соответственно равны:

$$M(\xi) = e^{\frac{3}{2} \cdot 0,0924 + 3,760} = 49 \quad M(\xi) = e^{\frac{3}{2} \cdot 0,0785 + 3,005} = 23$$

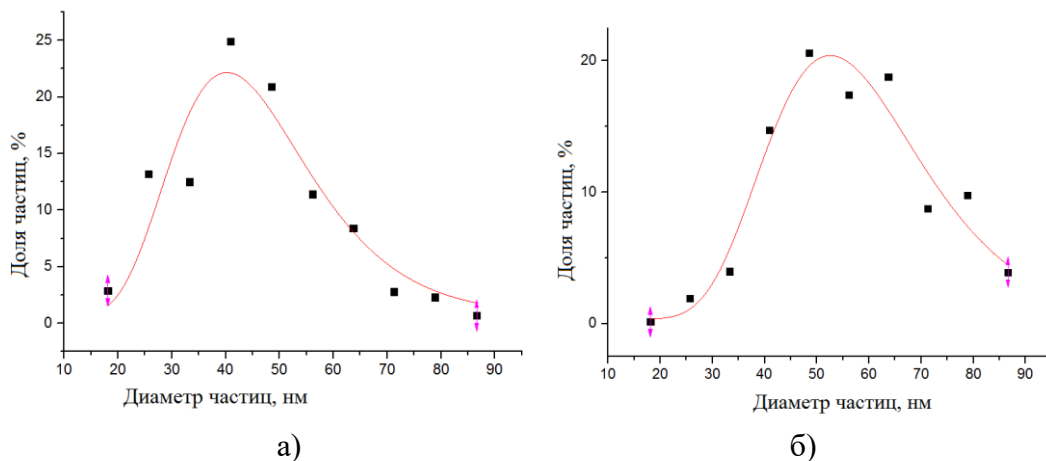


Рисунок 2 – Распределения по размерам частиц нанопорошка меди № 1: а) арифметические диаметры, б) объёмные диаметры

В исходном образце № 1 диаметры  $D_{эф[3,2]}$  и  $D_{ОКР[4,3]}$  примерно совпадают. В образце № 2 диаметры  $D_{эф[3,2]}$  и  $D_{эл[4,3]}$  значительно различаются. Морфологической единицы с размером  $D_{эф[3,2]}$  в изученных материалах не наблюдается.

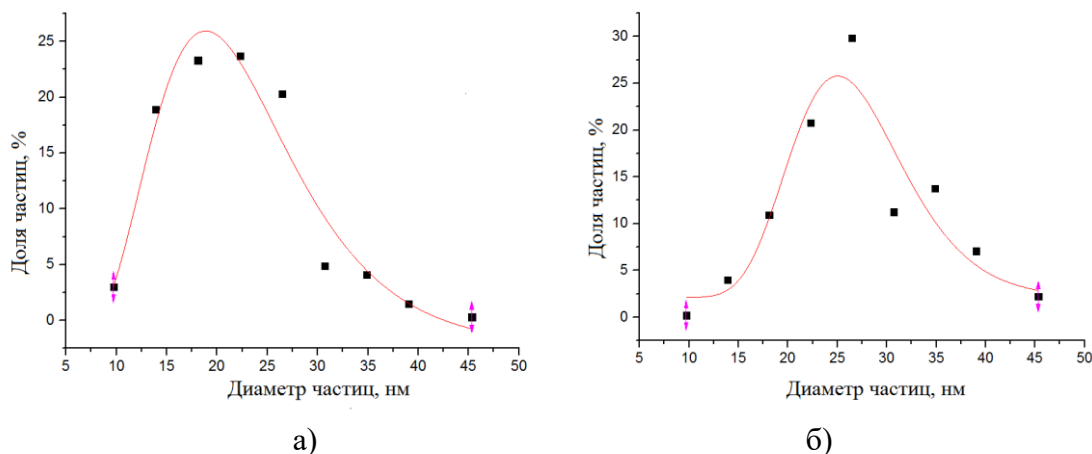


Рисунок 3 – Распределения по размерам частиц нанопорошка меди № 2: а) – арифметические диаметры, б) – объёмные диаметры

По отношению к данным материалам размер  $D_{эф[3,2]}$  является некоторой эффективной величиной, позволяющей судить о спеченности порошка, степени контакта частиц друг с другом, наличии закрытых пор, величине реакционной поверхности и т.п. Из полученных результатов следует, что в образцах меди наночастицы слабо контактируют друг с другом, большая часть поверхности доступна для адсорбции.

В образце № 1  $D_{эл[4,3]}$  и  $D_{ОКР[4,3]}$  сильно различаются, наночастицы состоят в среднем из четырёх ОКР. Размеры ОКР больше размеров частиц, определённых по данным электронной микроскопии, что обусловлено присутствием крупной фракции. В образце

№ 2  $D_{эл[4,3]}$  и  $D_{ОКР[4,3]}$  имеют близкие значения, поэтому каждая частица состоит из одной области когерентного рассеяния.

Таким образом, размерные характеристики нанопорошков можно представить следующим образом (рисунок 4): размеры ОКР, размеры отдельных частиц и размеры некоторого скопления частиц, которое является агрегатом или агломератом.

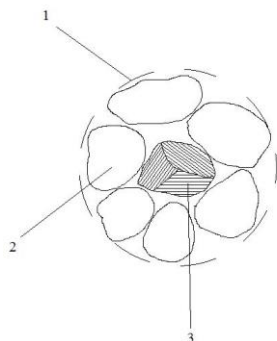


Рисунок 4 – Схема соотношения агрегатов, частиц и ОКР в наноматериале – агломерат; 2 – частица; 3 – ОКР

Размер агрегатов всегда больше размера отдельной частицы, поскольку агрегаты состоят из совокупности частиц. Величина удельной поверхности в большинстве своём не приведёт к правильному значению размера частиц, поскольку часть поверхности окажется недоступной для анализа. Соответственно, из величины удельной поверхности рассчитывается некоторый эффективный объёмно-поверхностный диаметр. В случае агрегирования нанопорошка эффективный объёмно-поверхностный диаметр, должен быть больше, чем реальный размер частиц. И чем больше площадь поверхности, недоступная для анализа, тем больше будет различие между реальным и эффективным объёмно-поверхностным диаметрами. В случае материалов с сильно развитой поверхностью площадь поверхности нанопорошка может быть во много раз больше, чем у частиц с гладкой поверхностью. Соответственно, и соотношение между реальным и эффективным поверхностным диаметрами будет непредсказуемым, вплоть до случайного совпадения значений этих диаметров.

Также в наноматериалах размеры частиц и ОКР могут различаться между собой в связи с некоторыми особенностями наносостояния. Во-первых, каждая отдельная частица может состоять из нескольких областей когерентного рассеяния, что подобно зёрненному строению объёмных материалов (рисунок 5, а). Во-вторых, на поверхности частицы может находиться фаза другого состава. Например, металлические наночастицы всегда окислены, причем, в ряде случаев, оксидная пленка достигает существенной толщины. И, наконец, наночастицы могут иметь поверхностный аморфный слой, структура которого отлична от структуры ОКР.

На рисунке 5,б приведена ПЭМ-микрофотография наночастиц кобальта, иллюстрирующая предложенную схему. Частицы собраны в цепочки, они спечены: между ними наблюдаются контактные перешейки. Частицы металла представляют собой одну область когерентного рассеяния. На их поверхности наблюдается аморфный слой. Далее следует кристаллический слой, а затем опять аморфный. В результате, арифметический

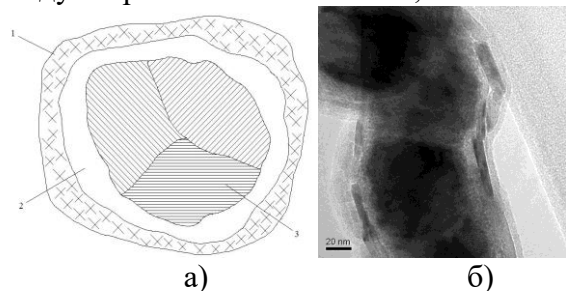


Рисунок 5 – Строение наночастицы: а) схема б) ПЭМ-изображение нанопорошка Co; 1 – оксидный слой; 2 – аморфный слой; 3 – области когерентного рассеяния

диаметр металлической составляющей равен 40 нм, а всей частицы – 60 нм. Соответственно, арифметический диаметр ОКР, определённый из уширения рентгеновских линий, должен составлять 40 нм, а размер частиц, определённый по данным электронной микроскопии, – 60 нм.

В итоге можно заключить, что результаты определения размеров разными методами в общем случае не должны совпадать. Соотношение дисперсных характеристик, полученных разными методами, у совокупности монокристаллических наночастиц подчиняется следующему неравенству:

$$D_{[1,0]} \leq D_{[3,2]} \leq D_{[4,3]}$$

Все средние и средневзвешенные диаметры совокупности частиц совпадают только в случае моодисперсного состояния системы. В полидисперсных порошках они различаются, причем различие тем больше, чем выше полидисперсность материала.

Результаты исследований по определению размерных характеристик наноматериалов использованы в АО «Научные приборы» при разработке программного обеспечения Diffrac к рентгеновским дифрактометрам «Дифрей». Имеется акт внедрения.

## 2 Размерные зависимости физических свойств

Научный и практический интерес к наноразмерному состоянию твёрдого тела связан, прежде всего, с ожиданием различных размерных эффектов в свойствах данных материалов. Размерные эффекты в наиболее широком их понимании представляют собой явления, состоящие в изменении физических, химических, механических свойств с уменьшением геометрических размеров материала.

Теоретическое изучение проблем наносостояния вещества и процессов в ограниченных системах является непростой задачей. Обычные методы квантовой химии оказываются непригодными для описания частиц, содержащих даже сотни атомов, если не прибегать к существенным приближениям и допущениям. Сложность экспериментального исследования размерных эффектов в наноматериалах обусловлена многообразным влиянием различных факторов на их свойства.

Представить ход размерной зависимости можно путём логических рассуждений. Пусть от некоторого материала по одному удаляются атомы, и каждый раз измеряется некоторое *Свойство*. В исходном материале количество атомов предполагается достаточно большим, чтобы процесс изменения *Свойства* можно было считать непрерывным. В графическом виде описанный процесс можно представить следующим образом: по оси абсцисс – количество атомов в материале  $N$ , по оси ординат – некоторое *Свойство* материала.

Понятно, что до определённого критического количества оставшихся атомов  $N_k$  *Свойство* материала изменяться не будет. Очевидно также, что при каком-то небольшом количестве атомов рассматриваемое *Свойство* у материала исчезнет вообще. Таким образом, определены конечные состояния искомой размерной зависимости (на рисунке 6, жирные линии).

Неизбежно наступит момент, когда после очередного удалённого атома *Свойство* материала начнёт изменяться. Для дальнейшего развития процесса можно предложить ряд закономерностей, которые схематично представлены на рисунке 6 в виде кривых 1 – 4.

Кривая 2 в условиях поставленной задачи выглядит абсурдно. Действительно, на определённых участках кривой реализуется ситуация, когда при уменьшении количества атомов *Свойство*, увеличивается. В малых объектах встречаются осциллирующие зависимости некоторых свойств от размера материала. Например, в частице (или кластере), состоящей из небольшого количества атомных слоёв (или координационных сфер) при удалении каждого нового слоя немонотонно изменяется значение атомной плотности поверхности. Вместе с этим возможна осциллирующая или даже дискретная размерная зависимость работы выхода электрона, потенциала ионизации, адсорбционной

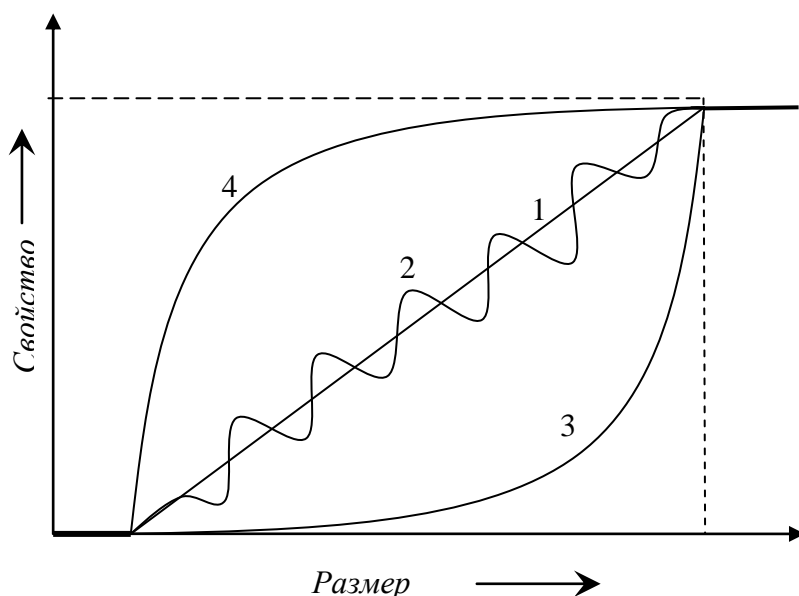


Рисунок 6 – Схематическое изображение размерных зависимостей

и химической активности материала и ряда других характеристик. Однако приведённый пример всё же представляет собой несколько другую задачу, в которой размеры материала настолько малы, что процесс изменения свойств уже не может рассматриваться как непрерывный.

На кривых 1 и 3 имеется особая точка, в которой небольшое изменение аргумента приводит к большим изменениям функции. В физических процессах подобные зависимости возможны как результат интенсивного воздействия на систему. Например, взрыва. До взрыва реакция идёт по одному закону, после – по-другому. При плавном течении процесса существование особых точек невозможно. Соответственно, в условиях рассматриваемой задачи невозможна и реализация процесса по кривым 1 и 3.

Зависимость 4 является монотонной. Вначале ничего не происходит. Материя пока «не замечает» уменьшения своих линейных размеров. Затем наблюдаются очень небольшие, слабо нарастающие изменения. При дальнейшем уменьшении размеров материала физическое *Свойство* уже значительно отличается по величине от своего значения в массивном веществе. При определённом размере данное *Свойство* может исчезнуть вообще.

Для величины межатомных расстояний в зависимости от числа соседних атомов в настоящее время нет аналитической зависимости. Однако известно, что атомы при сближении меняют свои размеры. При этом межъядерные расстояния зависят от количества соседей. В частности, в крупнокристаллическом материале межъядерное расстояние примерно на 15 % больше, чем в димерах металлов. На график «размер материала – межъядерное расстояние» (рисунок 7) нанесены некоторые межъядерные расстояния в кластерных структурах меди, которые имеют ещё меньшие величины, чем в нанопорошках этого металла.

На рисунке присутствует также размер нейтрального атома меди. Но одиночный атом – это качественно другой объект, у которого отсутствует взаимодействие с соседями. Поэтому размерная зависимость перестаёт быть монотонной, появляется излом.

К настоящему времени в изучении размерных явлений уже имеются определённые результаты, основанные на экспериментальных данных. В таблице 2 представлены некоторые аналитические соотношения, определяющие изменение свойств частицы в зависимости от её радиуса  $R$ .

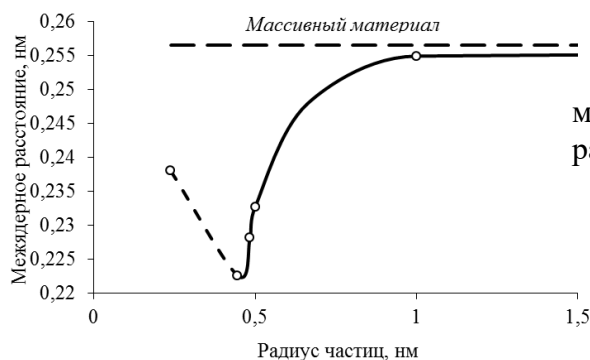


Рисунок 7 – Зависимость междядерного расстояния от размера частиц

Таблица 2 – Аналитические зависимости «размер-свойство»

| Свойства  | Аналитическая зависимость «размер-свойство»                                | Обозначения  |
|---|--|--|
| Электросопротивление ( $\rho$ )                                   | $\rho = \rho_0 \left(1 + \frac{l_0}{2R}\right)$                            | $\rho_0$ – сопротивление монокристалла; $l_0$ – средняя длина свободного пробега в объёме  |
| Работа выхода ( $\Phi$ )  | $\Phi = \Phi_\infty \left(1 + \frac{\alpha}{R} + \frac{\beta}{R^2}\right)$ | $\Phi_\infty$ – работа выхода в объёме материала; $\alpha, \beta$ – некоторые константы  |
| Температура Дебая ( $Q$ )   | $Q = Q_d \left(1 - \frac{3\pi}{8kR}\right)$                                | $Q_d$ – температура Дебая крупнокристаллического материала; $k$ – волновой вектор  |
| Решёточная теплопроводность ( $\lambda$ )                         | $\lambda = AT^3 + \frac{BT^2S}{V} + \frac{CTL}{V}$                         | $A, B, C$ – некоторые коэффициенты; $V, S, L$ – объём, площадь поверхности и общая длина рёбер наночастиц  |
| Теплоёмкость ( $C$ ) для области температур $h\nu_{\min} < k_B T$ | $C = C_v + k_1 \frac{T^2}{R} + k_2 \frac{T}{R^2}$                          | $C_v$ – теплоёмкость крупнокристаллического материала; $k_1, k_2$ – некоторые коэффициенты; $T$ – температура; $k_B$ – константа Больцмана; $\nu_{\min}$ – минимальная частота колебаний |
| Твёрдость ( $H$ )   | $H = H_0 + \frac{K}{\sqrt{2R}}$  | $H_0$ – твёрдость монокристалла; $K$ – некоторый коэффициент   |
| Предел текучести ( $\sigma$ )                                     | $\sigma = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{2R}}$                                  | $\sigma_0$ – напряжение, необходимое для скольжения дислокаций в монокристалле; $K$ – некоторый коэффициент  |
| Температура плавления ( $T$ )                                     | $T = T_m \left(1 - \frac{2\sigma M}{R\rho\lambda}\right)$                  | $T_m$ – температура плавления крупнокристаллического материала; $\lambda$ – теплота плавления; $M$ – молекулярная масса; $\rho$ – плотность; $\sigma$ – поверхностная энергия            |

Не трудно видеть, что все зависимости «размер-свойство» для малых объектов можно представить в виде соотношения:  $F \sim 1/R^n$ , где  $F$  – свойство материала,  $1/2 \leq n \leq 2$ . Изменение физических свойств при уменьшении размеров материалов происходит по степенной зависимости.

В работе изучены размерные характеристики нанопорошков кобальта, полученных методами плазмохимического синтеза, химического диспергирования и ИК-пиролиза, что позволило построить размерные зависимости периодов решёток и коэрцитивной силы.

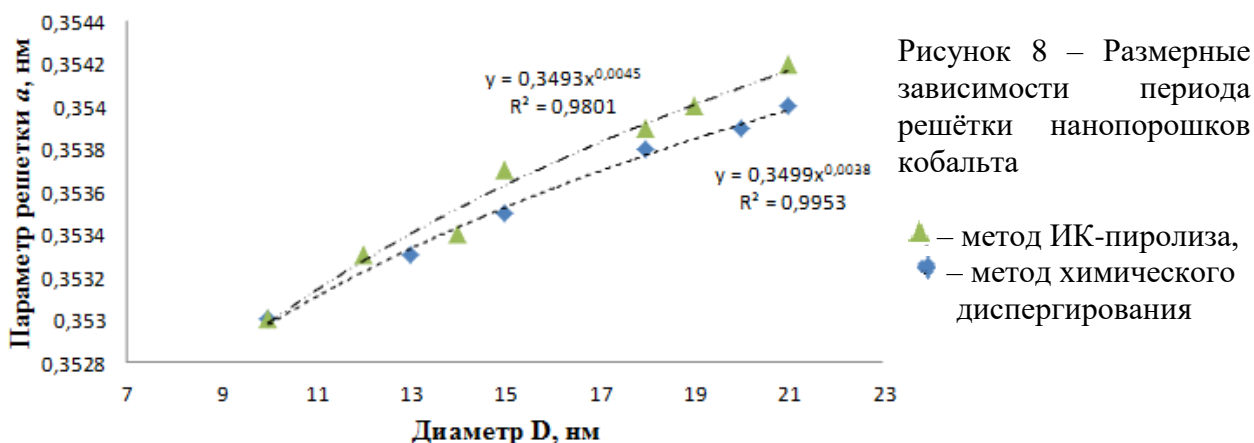
Результаты электронно-микроскопических исследований нанопорошков, полученных плазмохимическим синтезом, показали, что образцы состоят из частиц двух фракций: мелкой с размером порядка 20 – 40 нм и крупной размером 150 – 200 нм. Форма частиц близка к сферической. Средний объёмный диаметр  $D_{[3,0]}$  нанопорошков приблизительно в 2,5 раза выше среднего арифметического  $D_{[1,0]}$ , что количественно подтверждает высокую полидисперсность данных материалов

Характерной особенностью образцов, полученных методом химического диспергирования, является практически монодисперсный размер частиц порошка при всех температурах получения. Средний арифметический диаметр  $D_{[1,0]}$  незначительно отличается от среднего объёмного  $D_{[3,0]}$ .

Средние арифметические диаметры  $D_{[1,0]}$  наночастиц Co в образцах, полученных при 500, 600 и 700 °С, составляет 9, 12 и 13 нм, соответственно. Средний объёмный диаметр  $D_{[3,0]}$  примерно в 1,5 раза больше среднего арифметического, что вызвано присутствием в нанопорошках небольшого количества крупных металлических включений.

Таким образом, изучение размерных характеристик позволяет заключить, что в результате получения тремя методами синтезируются различные по диаметрам и полидисперсности нанопорошки Co.

На рисунке 8 изображены размерные зависимости периода решётки фазы ГЦК в наночастицах кобальта, полученных двумя методами. Кривые близки друг к другу, что говорит о схожести структуры нанопорошков, несмотря на различия в методах их синтеза. Данные графики соответствуют почти горизонтальной части зависимости, изображённой на рисунке 7.



Зависимости коэрцитивной силы от средних объёмных диаметров изученных образцов приведены на рисунке 9.

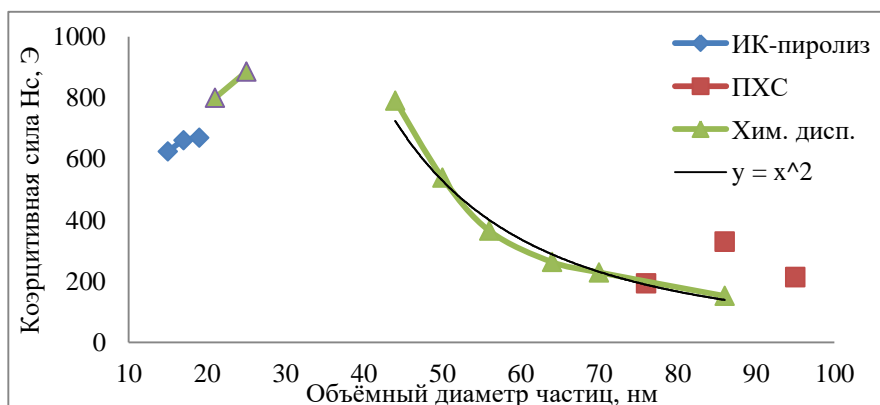


Рисунок 9 – Размерные зависимости коэрцитивной силы нанопорошков Co, полученных различными методами



Для нанопорошков кобальта, полученных методом химического диспергирования, с увеличением среднего объёмного диаметра частиц от 43 до 86 нм значения коэрцитивной силы монотонно уменьшаются от 780 до 150 Э. Полученная зависимость подчиняется уравнению  $y = x^{-2}$ . Точка «25 нм – 886 Э» находится в районе максимума  $H_c$ , что соответствует величине однодоменности кобальта, равной по разным оценкам 20 – 35 нм.

Резкое падение величины коэрцитивной силы (точка 21 нм – 800 Э) связано не со свойствами отдельной частицы, а с поведением ансамбля ферромагнитных однодоменных частиц при хаотическом вращении векторов магнитного момента вследствие тепловых флуктуаций. Это качественно другой процесс, связанный с изменением природы формирования данного физического свойства материала.

Нанопорошки Co, полученные ИК-пиролизом, со средним объёмным диаметром 15 – 20 нм находятся в частично суперпарамагнитном состоянии. Соответственно,  $H_c$  несколько увеличивается с ростом среднего объёмного диаметра частиц.

Изменение  $H_c$  в образцах, полученных плазмохимическим методом, имеет сложный вид и обусловлено, очевидно, полидисперсным составом материала.

Таким образом, получена экспериментальная зависимость коэрцитивной силы от объёмного диаметра частиц наноразмерного кобальта, которая в области размеров 40 – 86 нм подчиняется степенной зависимости  $y = x^{-2}$ .

### **Глава 3. Влияние размерного фактора на структуру наноматериалов**

В данном разделе работы рассматривается структура как отражение строения и формы организации вещества, обусловленная дискретностью его внутреннего наполнения. Наноматериалы отличает ряд особенностей, которые, в свою очередь, находят свое отражение в их кристаллическом строении. Поскольку вещества наноразмеров, кроме самых мелких, имеют кристаллическую решётку, исследования структуры являются одним из важных этапов в изучении нового класса материалов.

Для исследования влияния размерных эффектов на строение вещества необходимо иметь материал, максимально свободный от различного рода искажений и нарушений в структуре, вызванных посторонними факторами, а не его размерами. Однако в большинстве методов наноматериалы получают в сильно неравновесных условиях. В случае механических методов получения – это большие деформационные нагрузки; в методе испарения-конденсации – резкое охлаждение. Соответственно, наноматериалы, синтезированные в неравновесных условиях, имеют высокий уровень микроискажений кристаллической решётки.

Как показывает анализ, наиболее равновесную структуру имеют наноматериалы, полученные химическими методами. Вещество в этих случаях, как правило, получается или выдерживается определённое время при высоких температурах. Вследствие этого структура материала имеет время для релаксации. Поэтому наноматериалы, полученные химическими методами, обладают наиболее равновесной для данного класса веществ структурой, максимально свободной от внутренних напряжений, деформаций и дефектов.

В связи с этим в данной работе исследована структура нанопорошков металлов Fe, Co, Ni и Cu, полученных методом химического диспергирования, Mo и W, восстановленных из гидроксида при различных температурах, Hf, синтезированного методом металлотермического восстановления, Pt и Pd, изготовленных методом ИК-пиролиза.

Проведённые исследования структуры, показали, что величины периода решётки наноразмерных металлов меньше соответствующих значений для массивных материалов: у никеля на 0,1 % при  $D_{[4.3]}$  от 24 до 59 нм, у меди на 0,2 % при  $D_{[4.3]}$  от 20 до 57 нм; у железа на 0,15 % при  $D_{[4.3]}$  от 43 до 73 нм, у молибдена 0,25 % при  $D_{[4.3]}$  от 18 до 41 нм, у ГЦК фазы кобальта до 0,6 % при  $D_{[4.3]}$  от 28 до 45 нм (таблица 3), а также у платины на 0,9 % при  $D_{[4.3]}$  7 нм, у палладия на 0,3 % при  $D_{[4.3]}$  7 нм

Таблица 3 – Результаты структурного анализа нанопорошков металлов

| Металл | Условия металлизации |            | Средний арифметический диаметр частиц $D_{[1.0]}$ , нм | Средневзвешенный объёмный диаметр ОКР $D_{[4.3]}$ , нм | Период решетки, нм | Истинное физическое уширение, $\beta$ , град. |           |                  |
|--------|----------------------|------------|--|--|--------------------|---|-----------|------------------|
|        | температура, °C      | время, мин |  |  |                    | $\beta_1$                                     | $\beta_2$ | $\beta_2\beta_1$ |
| Ni     | 200                  | 60         | 30   | 24   | 0,3519             | 0,55  | 1,57      | 2,9              |
|        | 250                  | 60         | 34   | 34   | 0,3519             | 0,36  | 0,80      | 2,2              |
|        | 260                  | 60         | 40   | 36   | 0,3520             | 0,33  | 0,84      | 2,6              |
|        | 300                  | 60         | 45   | 46   | 0,3519             | 0,24  | 0,47      | 1,9              |
|        | 360                  | 60         | 70   | 49   | 0,3519             | 0,24  | 0,49      | 2,0              |
|        | 500                  | 60         | -  | 49   | 0,3519             | 0,24  | 0,29      | 1,2              |
|        | 500*                 | 60*        | -  | 53   | 0,3519             | 0,24  | 0,30      | 1,2              |
|        | 500                  | 180        | -  | 53   | 0,3519             | 0,28  | 0,29      | 1,0              |
|        | 650                  | 60         | -  | 53   | 0,3519             | 0,23  | 0,28      | 1,2              |
|        | 650                  | 120        | -  | 50   | 0,3519             | 0,26  | 0,28      | 1,1              |
| 650    | 200                  | -          | 59   | 0,3519   | 0,21               | 0,28  | 1,3       |                  |
| Cu     | 120                  | 120        | 24   | 20   | 0,3610             | 0,60  | 0,96      | 1,6              |
|        | 130                  | 90         | 29   | 29   | 0,3609             | 0,41  | 0,59      | 1,4              |
|        | 130                  | 120        | 32   | 31   | 0,3608             | 0,37  | 0,43      | 1,2              |
|        | 140                  | 90         | 35   | 34   | 0,3609             | 0,33  | 0,44      | 1,3              |
|        | 140                  | 120        | 41   | 41   | 0,3608             | 0,28  | 0,42      | 1,5              |
|        | 160                  | 60         | 38   | 31   | 0,3609             | 0,37  | 0,45      | 1,2              |
|        | 200                  | 60         | 40   | 36   | 0,3609             | 0,31  | 0,53      | 1,7              |
|        | 260                  | 60         | 52   | 35   | 0,3608             | 0,33  | 0,55      | 1,6              |
|        | 300                  | 60         | 80   | 36   | 0,3608             | 0,35  | 0,49      | 1,4              |
|        | 500                  | 60         | -  | 34   | 0,3609             | 0,34  | 0,40      | 1,2              |
|        | 500                  | 180        | -  | 34   | 0,3609             | 0,39  | 0,28      | 1,3              |
|        | 650                  | 60         | -  | 43   | 0,3609             | 0,23  | 0,20      | 0,9              |
|        | 650                  | 120        | -  | 56   | 0,3608             | 0,27  | 0,22      | 0,8              |
| 650    | 200                  | -          | 57   | 0,3609   | 0,21               | 0,16  | 0,8       |                  |
| Fe     | 400                  | 60         | 84   | 43   | 0,2863             | 0,18  | 0,24      | 1,4              |
|        | 440                  | 10         | -  | 51   | 0,2863             | 0,23  | 0,18      | 0,8              |
|        | 440                  | 50         | -  | 60   | 0,2863             | 0,19  | 0,16      | 0,8              |
|        | 440                  | 90         | 115  | 61   | 0,2863             | 0,19  | 0,18      | 1,0              |
|        | 470                  | 10         | -  | 54   | 0,2863             | 0,22  | 0,18      | 0,8              |
|        | 470                  | 65         | -  | 62   | 0,2861             | 0,19  | 0,15      | 0,8              |
|        | 470                  | 75         | 180  | 65   | 0,2863             | 0,19  | 0,16      | 0,8              |
|        | 510                  | 30         | 205  | 56   | 0,2862             | 0,22  | 0,12      | 0,6              |
|        | 515                  | 60         | 210  | 72   | 0,2863             | 0,17  | 0,13      | 0,8              |
|        | 600                  | 60         | 360  | 74   | 0,2863             | 0,17  | 0,18      | 1,1              |
|        | 600                  | 80         | 390  | 75   | 0,2863             | 0,16  | 0,17      | 1,1              |
|        | 800                  | 60         | 540  | 74   | 0,2863             | 0,14  | 0,17      | 1,3              |
|        | 1000                 | 120        | 1200   | 73   | 0,2864             | 0,19  | 0,44      | 2,6              |
| Co-ГЦК | 200                  | 120        | 40   | 10   | 0,3523             | -   | -         | 1,39             |
|        | 230                  | 60         | 40   | 11   | 0,3523             | -   | -         | 1,18             |
|        | 270                  |            | 47   | 12   | 0,3523             | -   | -         | -                |
|        | 300                  | 60         | 55   | 13   | 0,3524             | -   | -         | 1,16             |
|        | 400                  | 60         | 60   | 14   | 0,3530             | -   | -         | 1,18             |
|        | 430                  | 60         | 68   | 14   | 0,3531             | -   | -         | 1,91             |
|        | 500                  | 60         | 83   | 57   | 0,3535             | -   | -         | 2,27             |
| Mo     | 700                  | 120        | -  | 18   | 0,3139             | 0,65  | 1,49      | 2,32             |
|        | 800                  |            |  | 24   | 0,3138             | 0,48  | 0,63      | 1,31             |
|        | 900                  | 70         | -  | 41   | 0,3139             | 0,30  | 0,12      | 0,40             |

\* – образец выдержан на воздухе в течение 20 месяцев

В нанопорошках никеля, меди, железа и молибдена при увеличении температуры получения период решётки не изменяется. В ходе выдержки при комнатной температуре в течение 20 месяцев нанопорошка никеля, восстановленного при 500 °С, параметр решетки не изменился.

В фазе ГЦК нанопорошков Со наблюдается рост величины периода решетки с увеличением температуры восстановления от 0,3523 нм при 200 °С до 0,3539 нм при 650 °С. В результате выдержки при комнатной температуре в течение 20 месяцев период решётки ГЦК фазы кобальта увеличился на 0,0004 нм. Подобное поведение Со может быть связано с двухфазным состоянием материала.

По изменению профилей дифракционных максимумов (222) на рентгенограммах изученных образцов (рисунок 10) обнаруживается, что кристаллическая структура никеля претерпевает значительные изменения при увеличении средневзвешенного объёмного диаметра ОКР. Так, при величине  $D_{[4.3]ОКР}$  24 нм пик отражения (222) от ГЦК фазы Ni имеет очень размытый вид (рисунок 10, а). Рост средневзвешенного объёмного диаметра ОКР приводит к сужению дифракционных профилей (222) и разделению  $\alpha$ -дублетности (см. рисунок 10, б – ж). Ширина рентгеновского максимума достигает наименьшего значения значения при величине  $D_{[4.3]ОКР}$  около 60 нм, минимум между линиями  $\alpha$ -дублета очень глубокий (рисунок 10, ж).

Подобные изменения большеугловых максимумов с ростом температуры получения наблюдаются также у наноразмерных меди, кобальта, молибдена, вольфрама.

Структурные исследования показывают, что линия интенсивности (211) фазы гафния смещена в сторону больших углов по сравнению с табличными данными. Соответственно, период решётки в наноразмерном гафнии меньше, чем в массивном металле. Пик отражения узкий, в нём наблюдается разделение  $\alpha$ -дублетности, что говорит о высокой степени совершенства структуры в наночастицах гафния.

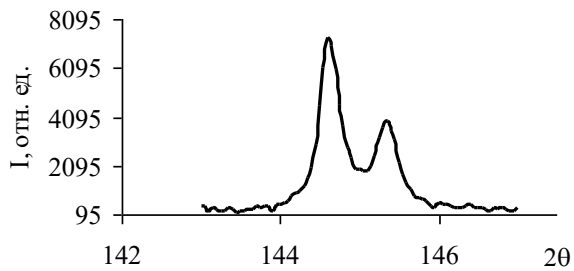
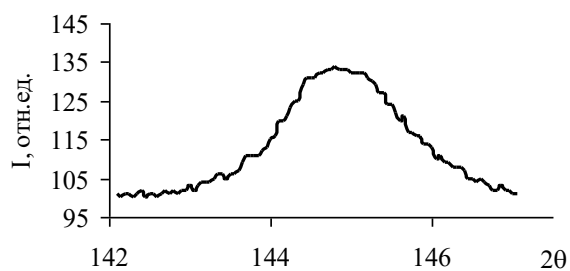
На рисунке 11 представлены профили интенсивности (110) и (220) нанопорошка Fe, восстановленного из гидроксида при 515 °С в течение 60 мин и при 1000 °С в течение 120 мин. Отжиг при 1000 °С в течение 120 мин проводился с целью определения структуры порошка при условиях синтеза, не соответствующих получению наносостояния.

Средний размер частиц, по данным электронной микроскопии, в результате восстановления при 515 °С составил 200 нм, при 1000 °С – более 1 мкм.

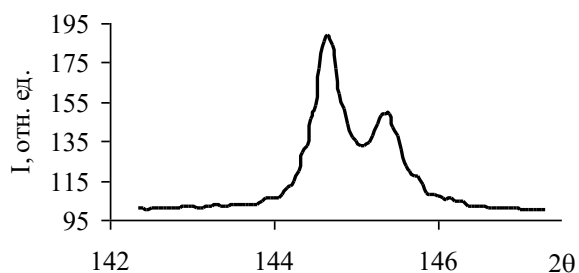
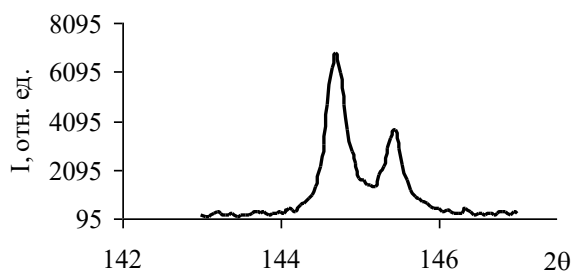
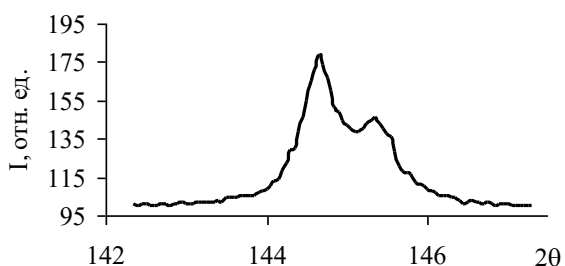
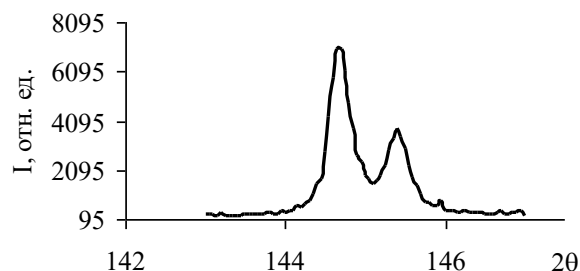
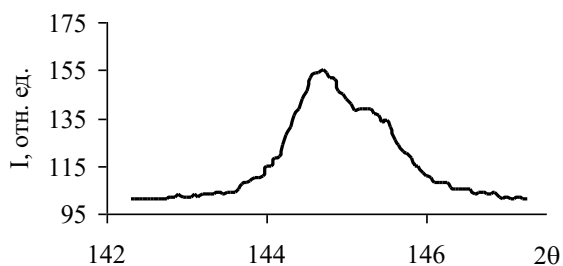
Как видно из рисунка, максимум (220) наноразмерного образца (рисунок 11, а) узкий и с хорошо разделяющейся  $\alpha$ -дублетностью. В порошке микронного размера данное отражение уширено у основания,  $\alpha$ -дублетность практически не разделяется (рисунок 11, б). Как известно, большеугловые пики интенсивности активно реагируют на структурные изменения в образце. Соответственно, полученные дифракционные максимумы отражают более равновесную структуру материала в наносостоянии, чем в отожженном и более крупном порошке.

Отношения уширений от двух порядков отражений от одной плоскости меньше обратного отношения косинусов углов отражения от данной плоскости (см. таблица 3). Такая особенность характерна для образцов всех металлов независимо от условий восстановления. Увеличение как температуры восстановления, так и времени изотермической выдержки приводит к сужению профилей, разделению  $\alpha$ -дублетности и уменьшению значений отношения истинных физических уширений  $\beta_2/\beta_1$  от одной плоскости.

В нанопорошке меди при температуре восстановления 650 °С и времени 200 мин ширина большеугловой рентгеновской линии достигает самого низкого значения, минимум между  $\alpha$ -дублетом очень глубокий, а отношение  $\beta_{222}/\beta_{111}$  составляет всего 0,8, которое для идеального материала составляет 2,4. В нанопорошках Fe отношение



д



Средневзвешенный объёмный диаметр

$D_{[4.3]окр}$ :  
 а – 24 нм;  
 б – 34 нм;  
 в – 46 нм;  
 г – 49 нм;  
 д – 50 нм;  
 е – 53 нм;  
 ж – 59 нм

Рисунок 10 – Дифрактограммы от плоскости (222) ГЦК фазы никеля

уширений двух порядков отражения от одной плоскости уменьшается до 0,6, в то время как для идеального материала оно равно 2,9 (см. таблицу 3). Лишь отжиг при 1000 °С приблизил значение  $\beta_{220}/\beta_{110}$  к табличной величине. В нанопорошке Мо в результате восстановления при 900 °С произошло уменьшение отношения уширений до 0,40. Эта величина является наименьшим наблюдаемым значением  $\beta_{(220)}/\beta_{(110)}$  из всех исследованных наноматериалов. Табличное значение обратного отношения косинусов дифракционных углов двух порядков отражения от плоскости (110) у молибдена равно 1,80.

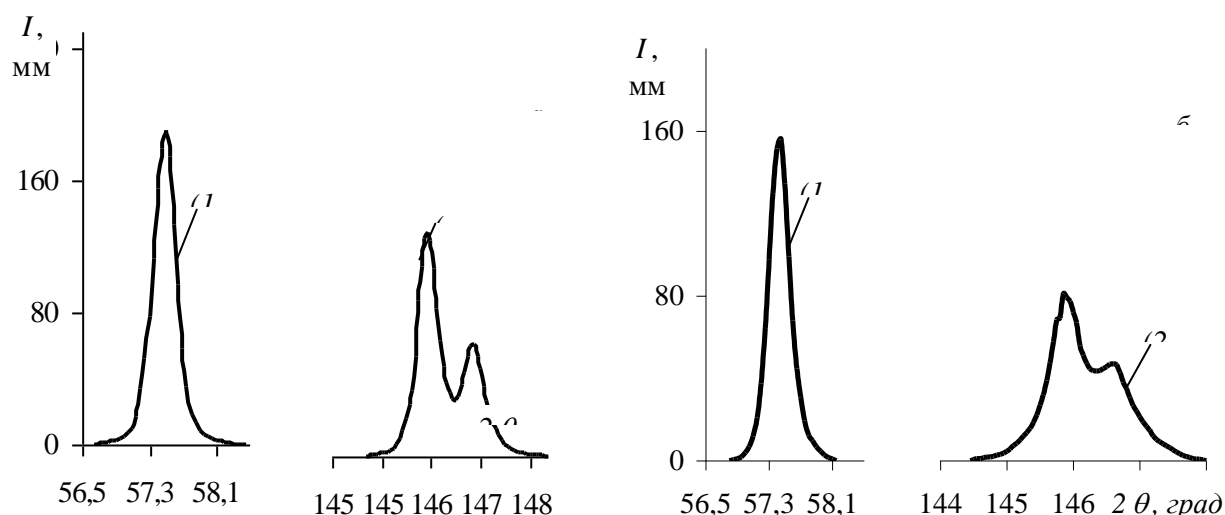


Рисунок 11 – Дифракционные пики (110) и (220) для образцов нанопорошка железа, восстановленных при 515 °С (а) и 1000 °С (б)

Таким образом, характеристики большеугловых пиков интенсивности свидетельствуют о том, что структура наноразмерных порошков металлов имеет высокую степень совершенства и приближается к максимально равновесному состоянию с увеличением температуры восстановления и времени выдержки. Обнаружено, что структура наноматериалов демонстрирует высокую термическую и временную стабильность.

#### 4 Определение состава двухкомпонентного твёрдого раствора в наноматериалах

В наноразмерных материалах дифракционные методы и, в частности, рентгеноструктурный анализ, в настоящее время оказываются единственными методами, позволяющими определять и изучать образование твёрдых растворов. В подавляющем большинстве случаев при образовании твёрдого раствора элементарная ячейка растворителя претерпевает сжатие или расширение. Расчёт количества растворённого элемента в какой-либо структуре предполагает прецизионное измерение периодов решётки. Кроме того, для нахождения состава твёрдого раствора необходимо знать зависимость периода решётки растворителя от количества растворённого элемента. Существуют справочные данные, которые позволяют по величине периода решётки какой-либо фазы определить количество растворённого второго элемента.

Однако для наносистем табличные величины крупнокристаллического состояния не применимы, так как на величину периода решётки оказывает влияние размерный фактор. Большое количество экспериментальных данных показывает, что при переходе в наносостояние происходит изменение периода решётки материала по сравнению с бесконечным кристаллом.

Для определения состава твёрдого раствора в нанодисперсном материале предлагается использовать следующую методику. Необходимо получить чистый растворитель в наносостоянии тем же методом, что и предполагаемый твёрдый раствор. Это важно потому, что один и тот же наноматериал, полученный разными методами, может иметь различные структурные характеристики. Затем надо сравнить определённые рентгеноструктурным анализом периоды решётки твёрдого раствора и растворителя:

$$a_{\text{раст}} - a_{\text{тр}} = \pm \Delta a$$

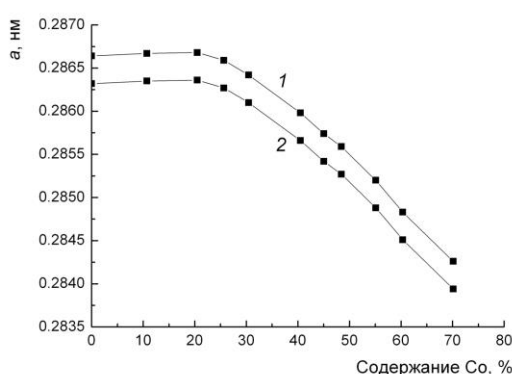
где  $a_{\text{раст}}$  – период решётки растворителя в наносостоянии, нм

$a_{\text{тр}}$  – период решётки твёрдого раствора в нанодисперсном материале, нм.

Зависимость содержания растворённого элемента в наноразмерном растворителе устанавливается путём корректировки на величину  $\pm \Delta a$  графика зависимости периода решётки растворителя от содержания растворённого элемента, установленной по справочным данным для крупнокристаллических материалов.

В связи с тем, что изменение периода решётки растворителя в наносостоянии от количества растворённого компонента не обязательно соответствует тому же процессу в массивном материале, данная методика носит сугубо оценочный характер.

**Определение состава наноразмерного твёрдого раствора Fe–Co.** Твёрдый раствор Fe–Co образуется по типу замещения и до 80 % Co кристаллизуется в ОЦК кристаллическую решётку. Для массивного состояния имеются справочные данные по изменению периода решётки ОЦК твёрдого раствора при увеличении содержания в нём кобальта, которые представлены на рисунке 12 кривой номер 1. Определение периода решётки растворителя в наносостоянии  $a_{\text{раст}}$  показало, что он равен 0,2852 нм. Это явилось исходной точкой для зависимости изменения периода решётки наноразмерного твёрдого раствора Fe–Co (см. рисунок 12, кривая 2).



Дальнейший ход кривой определялся путём уменьшения табличных данных на величину

$$\Delta a = a_{\text{Фемассив}} - a_{\text{Фенано}} = 0,2864 - 0,2852 = 0,0012 \text{ нм}$$

Затем графическим методом определялось количество кобальта в твёрдом растворе (таблица 4).

Таблица 4 – Результаты рентгеноструктурных исследований фазы Fe–Co

| Температура ИК-отжига, °С | Период решетки, нм | Содержание Co, атомных долей, % |
|---------------------------|--------------------|---------------------------------|
| 500                       | 0,2840             | 52                              |
| 600                       | 0,2845             | 42                              |
| 700                       | 0,2845             | 42                              |
| 800                       | 0,2845             | 42                              |
| 900                       | 0,2845             | 42                              |

**Определение состава твёрдого раствора Pt–Ru.** Твёрдый раствор Pt–Ru образуется по типу замещения и до 62 % Ru кристаллизуется в ГЦК кристаллическую решётку. В литературе отсутствуют данные по изменению периода решётки платины при растворении в ней рутения. Поэтому для количественной оценки состава образующегося твёрдого раствора градуировочный график для крупнокристаллического состояния построен следующим образом. За крайние точки взяты значения периодов решёток чистой платины и интерметаллида  $\text{Pt}_{13}\text{Ru}_{27}$  0,3837 нм (рисунок 13, линия 1).

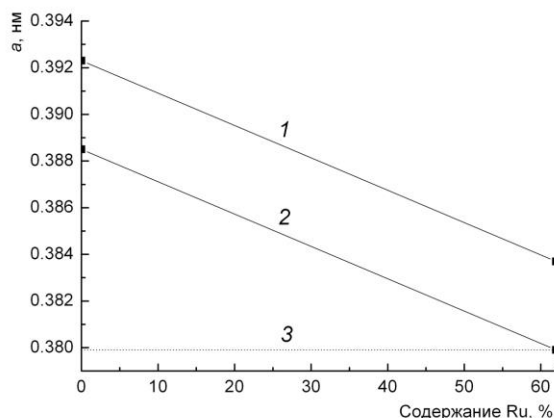


Рисунок 13 – Зависимость периода решетки твёрдого раствора Pt–Ru от содержания рутения: 1 – изменение в массивном материале, 2 – изменение в наноматериале, 3 – наноккомпозит C–Pt–Ru, полученный при 900

Для определения периода решетки фазы Pt в наносостоянии был синтезирован образец с данным металлом в тех же условиях, что и изучаемые материалы. Период решётки растворителя в наносостоянии  $a_{\text{раст}}$  равен 0,3884 нм, что явилось исходной точкой для зависимости изменения периода решётки наноразмерного твёрдого раствора Pt–Ru (см. рисунок 13, линия 2). Дальнейший ход графика предполагается аналогичным крупнокристаллическому состоянию.

Результаты оценки показали, что дифракционные максимумы в образцах, полученных при 700 и 800 °С, соответствуют фазе Pt<sub>13</sub>Ru<sub>27</sub> (см. рисунок 13, линия 3).

#### **Определение состава твёрдого раствора водорода в палладии.**

Рентгеноструктурный анализ показал, что пики отражения палладия, полученного методом ИК-пиролиза при температурах 900 – 1100 °С, имеют несколько максимумов, что предположительно может быть связано с растворением водорода в наночастицах палладия. Для определения влияния растворения водорода на дифракционную картину палладия были проведены исследования массивного металла чистотой 99,9%. В массивном палладии расщепление пиков не происходит (рисунок 14, а). При отжиге массивного палладия в атмосфере водорода наблюдается расщепление максимума отражения на четыре составляющие (рисунок 14, б). Этот результат даёт основание считать, что растворение водорода в нанодисперсном палладии приводит к аналогичному действию: расщеплению максимумов отражения на несколько составляющих.

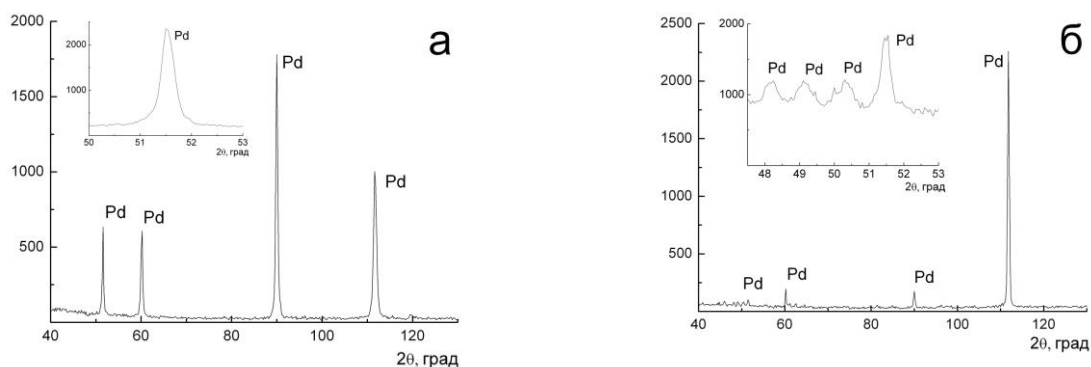


Рисунок 14 – Рентгенограммы и фрагменты рентгенограмм массивного палладия: а) до отжига в атмосфере водорода; б) после отжига в атмосфере водорода

Твёрдые растворы водорода в палладии образуются по типу внедрения и представляют собой ГЦК кристаллическую решётку. В литературе отсутствуют данные по изменению периода решётки палладия при растворении в нём водорода. Для количественной оценки состава образующегося твёрдого раствора Pd–H построен график изменения межплоскостного расстояния (111) палладия от количества растворённого водорода. За исходную точку в системе Pd–H взято значение межплоскостного расстояния

(111) чистого палладия 0,2245 нм (рисунок 15, линия 1). Дальнейший ход зависимости определялся по соответствующим межплоскостным расстояниям гидридов палладия.

Для определения периода решетки фазы Pd в наносостоянии был синтезирован образец на наноалмазах в тех же условиях, что и изучаемые композиты. Пики отражения от фазы палладия в этом нанопорошке не имели расщепления. Межплоскостное расстояние (111) палладия в наносостоянии оказалось равным 0,2205 нм, что явилось исходной точкой для зависимости изменения данного параметра кристаллической решётки в наноразмерном твёрдом растворе.

Дальнейший ход графика предполагается аналогичным крупнокристаллическому состоянию (см. рисунок 15, линия 2). Полученные значения межплоскостных расстояний (111) фазы палладия в нанокompозитах Pd–C, полученных при различных температурах, и оцененное количество растворённого водорода представлены в таблице 5.

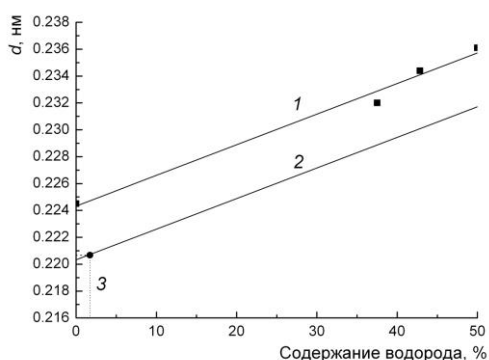


Рисунок 15 – Зависимость периода решетки твёрдого раствора Pd–H от содержания водорода: 1 – изменение в массивном материале, 2 – изменение в наноматериале, 3 – нанокompозит C–Pd–H, полученный при 900 °C

Таблица 5 – Результаты рентгеноструктурного анализа наночастиц палладия

| Температура пиролиза, °C | Межплоскостное расстояние (111), нм | Количество водорода, атомных долей, % |
|--------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| 500                      | 2,2296                              | 21,47                                 |
| 600                      | 2,2216                              | 14,57                                 |
| 800                      | 2,2176                              | 11,12                                 |
| 900                      | 2,2067                              | 1,72                                  |
| 1100                     | 2,2018                              | –                                     |

**Формы присутствия кислорода в нанопорошке гафния** установлены с применением методики оценки состава твёрдого раствора в наносостоянии.

По данным рентгенофазового анализа после синтеза образцы состоят только из фазы металлического гафния. Оксидная фаза рентгенографически не обнаруживается. Исследования методом электронной микроскопии высокого разрешения показали, что на поверхности частиц гафния присутствует аморфная плёнка толщиной 1 – 3 нм. Из полученных результатов можно предположить, что оксид гафния располагается на поверхности частиц в виде тонкой плёнки, в силу чего имеет несформировавшуюся кристаллическую структуру и не обнаруживается при фазовом анализе. При этом общее содержание кислорода в материале невысоко.

Однако анализ на содержание кислорода в нанопорошке гафния, проведённый в режиме фракционного газового анализа на газоанализаторе ТС-600 фирмы Лесо, показал, что в образце содержится 0,002 массовых долей, % поверхностного кислорода и 4,464 массовых долей, % объёмного кислорода. На поверхности кислород в столь незначительном количестве может находиться в адсорбированном состоянии в свободном виде или в составе различных молекул и функциональных групп. С целью определения влияния растворимости кислорода в нанопорошках гафния на период решётки фазы металла были проведены исследования образцов, полученных при одинаковых технологических параметрах, но различающихся атмосферой слива расплава – в аргоне



или кислороде. На рисунке 16 представлены дифракционные максимумы фазы Hf в образцах, синтезированных в атмосфере кислорода и аргона.

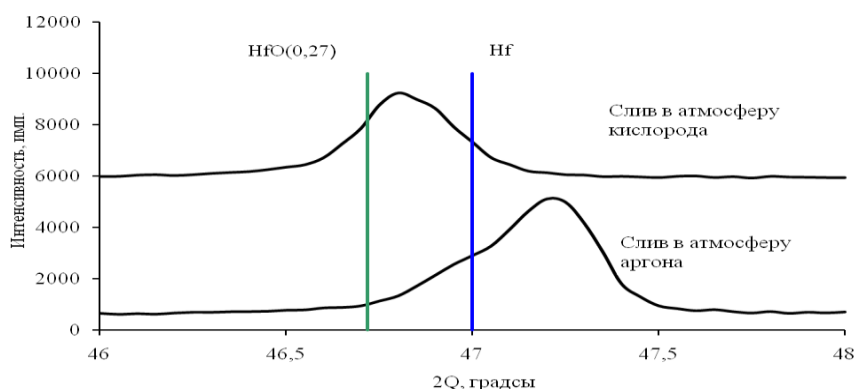


Рисунок 16 – Дифракционные максимумы от плоскости (101) фазы гафния

Структура нанопорошков гафния претерпевает значительные изменения в зависимости от атмосферы процесса. Смещение максимума отражения образца, полученного в аргоне, в сторону меньших углов, разделение в нём  $\alpha$ -дублетности характерно для наноразмерного состояния. Можно утверждать, что большая часть порошка в этом случае представляет собой металлический гафний. Твёрдый раствор образуется только в небольшой части материала, что отражается в наплыве на линии (101) со стороны меньших углов.

Проведение процесса в атмосфере кислорода приводит к смещению дифракционного максимума в область меньших углов по сравнению с массивным гафнием, при этом центр тяжести линии находится между табличными значениями крупнокристаллического гафния и твердого раствора кислорода в гафнии. Особенным свойством металлического гафния является весьма высокое количество растворяемого кислорода, причём литературные данные заметно расходятся по абсолютным значениям. Основываясь на этих данных, можно считать, что при получении в атмосфере кислорода образуется твёрдый раствор кислорода в гафнии.

В каталоге дифрактограмм кристаллических веществ присутствуют данные только на одну фазу твёрдого раствора кислорода в гафнии, её состав  $\text{HfO}_{0,27}$ .

Состав твёрдого раствора рассчитан, исходя из табличных значений фазы  $\text{HfO}_{0,27}$ .

Для наноразмерного гафния межплоскостное расстояние  $d_{(211)\text{Hf}}$  оказалось равным 0,1023 нм, что на 0,002 нм меньше значения для массивного состояния. Соответствующее межплоскостное расстояние в твёрдом растворе в таком случае должно составить  $d_{(211)\text{HfO}}$  1,028 нм вместо 1,030 нм по табличным данным. В массивном состоянии растворение 1 % кислорода приводит к увеличению межплоскостного расстояния гафния на  $1,85 \cdot 10^{-4}$  нм. В наноразмерном материале таком случае количество растворённого кислорода составит:

$$\begin{aligned} (\text{O}) &= (d_{(211)\text{HfO}} - d_{(211)\text{Hf}}) / 1,85 \cdot 10^{-4} = (1,0328 - 1,023) / 1,85 \cdot 10^{-4} = 0,005 / 1,85 \cdot 10^{-4} = \\ &= 27 \text{ атомных долей, \%} \end{aligned}$$

Таким образом, в наноразмерном гафнии, полученном в атмосфере кислорода, растворяется максимально возможное количество кислорода. В массовом соотношении 27 атомных долей, % составляет 4,32 массовых долей, %, что очень близко к объёмному количеству кислорода 4,464 массовых долей, %, определённого элементным анализом.

Предложенная методика защищена патентом РФ № 2597935 «Способ определения состава твердых растворов».

## 5 Практические приложения

### Определение толщины оксидной плёнки на наночастицах металлов.

Нанопорошки металлов при взаимодействии с атмосферой быстро окисляются или самовозгораются. Для их стабилизации проводится пассивация, заключающаяся в нанесении на поверхность материала различного рода защитных слоев. Обычно в качестве защитного покрытия на наночастицах создаётся оксидная пленка. В ходе хранения нанопорошков при комнатной температуре может происходить увеличение толщины и изменение состава и структуры оксидного слоя.

Изучение процессов окисления и самовоспламенения наноматериалов на воздухе дает информацию об их реакционной способности. Определение кинетических закономерностей окисления нанопорошков металлов помимо чисто фундаментального интереса, связанного с дальнейшим развитием представлений о дисперсном состоянии вещества, позволяет прогнозировать вероятность воспламенения наноматериалов либо, наоборот, потерю ими своей активности, а также устанавливать сроки и условия их хранения. Эти данные играют важную роль при разработке технологических процессов с использованием наноматериалов и при оценке их пожаро- и взрывоопасности.

В настоящее время единственным способом прямого измерения толщины оксидной плёнки на наночастицах является электронная микроскопия высокого разрешения. Этот метод является локальным, длительным и дорогостоящим, в связи с чем его доступность для исследований и контроля весьма ограничена. Поэтому возникает необходимость разработки интегрального, быстрого и доступного метода определения толщины оксидной плёнки на наночастицах.

Толщину оксидной пленки на наночастицах металлов предложено рассчитывать по результатам термогравиметрического анализа, в котором определяется количество оксида в образцах. Для математического описания расчёта принимаются следующие допущения (рисунок 17): форма частиц сферическая, оксид располагается на поверхности частицы в виде шарового слоя и имеет равномерную толщину  $h$ .

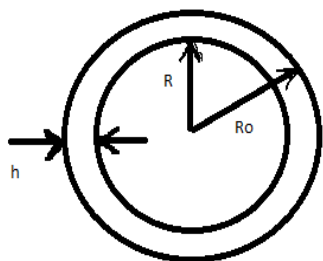


Рисунок 17 – Модель для расчета толщины оксидной пленки, где  $R_0$  – радиус частицы,  $R$  – радиус металла,  $h$  – толщина оксидного слоя

Исходя из модели, объём поверхностного слоя  $\Delta V$  выражается через уравнения (2) и (3). В уравнении (2) объём поверхностного слоя равен разнице объема частицы с радиусом  $R_0$  и объема металла радиусом  $R$ . В уравнении (3) объём поверхностного слоя вычислен через долю оксида металла  $v_{MeO}$  – массовых долей, % в объёме частиц.

$$\Delta V = \frac{4}{3}\pi(R_0^3 - R^3) = \frac{4}{3}\pi(R_0^3 - (R_0 - h)^3) \quad (2)$$

$$\Delta V = v_{MeO} \cdot V \quad (3)$$

Далее, приравнивая уравнения (2) и (3), получено выражение

$$h^3 - 3R_0 h^2 + 3R_0^2 h - v_{MeO} \cdot R_0^3 = 0 \quad (4)$$

Если принять  $R_0 = 1$ , то

$$h^3 - 3h^2 + 3h - v_{MeO} = 0 \quad (4)$$

В общем случае кубическое уравнение имеет три корня. Для определения толщины оксидного слоя использовался вещественный корень, имеющий физический смысл, и средний радиус частиц, определённый по данным электронной микроскопии.

Размерные характеристики исследованных нанопорошков металлов представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Характеристики дисперсности нанопорошков металлов

| Образец | $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г | $D_{эф[3,2]}$ , нм | $D_{[1,0]}$ , нм | $D_{ОКР[4,3]}$ , нм | Толщина оксидной плёнки, нм |
|---------|------------------------------|--------------------|------------------|---------------------|-----------------------------|
| Co200   | 18                           | 38                 | 120              | 60                  | 46                          |
| Co300   | 13                           | 52                 | 122              | 55                  | 15                          |
| Co400   | 5                            | 140                | 193              | 48                  | 18                          |
| Ni200   | 12                           | 56                 | 50               | 33                  | 2,3                         |
| Ni300   | 6                            | 115                | 168              | 78                  | 1,3                         |
| Ni400   | 5                            | 140                | 217              | 191                 | 1,4                         |
| Mo700   | < 0,1                        | –                  | 64               | 26                  | 4,5                         |
| Mo750   | < 0,1                        | –                  | 69               | 35                  | 2,2                         |
| Mo800   | < 0,1                        | –                  | 78               | 46                  | 2,0                         |

Из полученных данных видно, что методика имеет ограничения для материалов, имеющих несколько оксидных фаз, в частности, для кобальта. Поскольку расчёт вёлся для оксида CoO, а в образцах по данным рентгенофазового анализа присутствовал оксид Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, то получены завышенные результаты толщины оксидной плёнки

Проведено сравнение расчётных и электронно-микроскопических значений толщины оксидной плёнки на нанопорошках никеля. На ПЭМ-изображениях этих материалов оксидная плёнка визуально не обнаруживается, что свидетельствует о малой её толщине (рисунок 18).

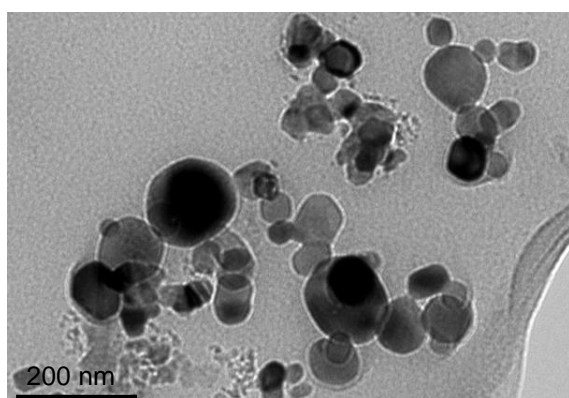


Рисунок 18 – ПЭМ-изображение никеля, восстановленного при 300 °С

**Нанопорошки Fe, Cu и Mg в качестве биологически активных препаратов.** Экспериментально определено, что наночастицы металлов обладают биологической активностью, проявляют низкую токсичность по сравнению с солями, оказывают пролонгированное действие при введении их в организм. Уникальные свойства наночастиц открывают широкие возможности их использования при лечении лейкоза,

инфаркта миокарда, атеросклероза, термического ожога, алкогольной интоксикации, в качестве ранозаживляющих средств, для регенерации печени, в виде пищевых добавок в животноводстве и для повышения урожайности в растениеводстве. Поэтому использование наночастиц металлов при создании лекарственных форм является актуальным и весьма перспективным применением наноразмерных материалов. Материаловедческая аттестация нанопорошков необходима для установления особенностей состава и строения наночастиц металлов, что, в свою очередь, определяет их функциональные свойства.

Нанопорошки магния, предназначенные для введения в биологически активные препараты, были приготовлены левитационно-струйным методом. Рентгеновский анализ показал, что наночастицы состоят из фаз металлического Mg и гидроксида магния Mg(OH)<sub>2</sub>. Форма линий Mg(OH)<sub>2</sub> позволяет предположить, что данная фаза является продуктом вторичного окисления и, следовательно, расположена на поверхности материала. Соответственно металлический магний должен находиться внутри частиц.

Наночастицы имели игольчатую форму. Среднеарифметические  $D_{[1,0]_{эл}}$  значения длины  $l$  и диаметра  $d$  частиц составляли 500 – 2000 и 60 – 80 нм, соответственно. Средневзвешенные объёмные диаметры кристаллитов  $D_{[4,3]_{Шер}}$  равны 31 – 33 нм. Результаты исследования размерных характеристик нанопорошка магния позволили определить схему строения наночастиц магния, которая представлена на рисунке 19. Размер металлического ядра, согласно расчетам ОКР, равен 31 – 33 нм, что составляет около половины диаметра частицы, определенного по микрофотографиям. Соответственно, толщину слоя гидроксида, расположенного на поверхности, можно оценить в 15 – 20 нм.

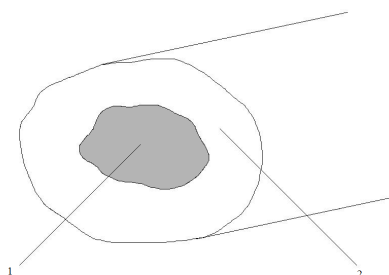


Рисунок 19 – Схема строения частицы магния: 1 – Mg; 2 – Mg(OH)<sub>2</sub>

Наночастицы железа для применения в лекарственных формах, были получены методом химического диспергирования. По результатам рентгенофазового анализа полученный нанопорошок состоял из фаз Fe и оксидов FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и следы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Нанопорошок железа был полидисперсен. Наночастицы имели неправильную форму, их размеры варьировались от 10 до 100 нм.

Электронная микроскопия высокого разрешения позволила установить, что ядро наночастицы представляло собой металлическое железо, а оксидные фазы присутствовали в двух формах: в виде оксидных пленок на поверхности частиц и в виде полностью оксидных наночастиц, в основном фазы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Распределение ОКР фазы железа по размерам имело логарифмически-нормальный вид. Средневзвешенный объёмный диаметр ОКР составлял 35 нм.

Нанопорошок меди был получен левитационно-струйным методом. С целью формирования биологически активного материала в процессе приготовления образец подвергался дополнительному окислению. Содержание кислорода в нанопорошке меди, использованном для приготовления препаратов, составило 19,0 %. Фазовый анализ показал, что материал представлял собой смесь фаз Cu и CuO. По данным ПЭМ установлено, что наночастицы меди сформировали объёмные многогранники в виде кубооктаэдров со сглаженными вершинами. На поверхности наночастиц присутствовала оксидная плёнка. Размер всех частиц в нанопорошке меньше 100 нм. Распределение ОКР

по размерам достаточно узкое, средневзвешенный объёмный диаметр ОКР составил 16 нм.

С использованием наночастиц железа были созданы лекарственные формы – мази, которые проверены на способность ускорять регенерацию кожи. Наночастицы магния испытывались в виде водной суспензии. Анализ показал, что лекарственные формы, содержащие наночастицы железа или магния, обладают высокой регенерирующей активностью, уменьшая площадь экспериментальных полнослойных ран, особенно выражено в первые двое суток после операции.

Также определено, что наночастицы железа и магния в составе лекарственных форм обладают пролонгированным действием.

Таким образом, приготовленные лекарственные формы с использованием наночастиц железа и магния обладают регенерирующей активностью, выражающейся в ускорении заживления экспериментальных полнослойных ран. Присутствующие на поверхности наночастиц оксидные и гидроксидные фазы образуют защитную оболочку, которая предохраняет материал от быстрого растворения. Это обеспечивает пролонгированное действие препарата.

Наночастицы меди демонстрируют антибактериальную активность, что определено по ингибирующему действию на рост культур.

В результате проведённых исследований с использованием результатов материаловедческой характеристики нанопорошков Fe, Mg и Cu разработаны ранозаживляющие и антибактериальные лекарственные формы.

**Металл-углеродные катализаторы системы C–Pt–Ru.** Повышенный интерес к композиционным материалам на основе полисопряжённых систем связан, главным образом, с целым комплексом ценных физико-химических свойств, присущих данным материалам. В частности, металл-углеродные наноконпозиты, характеристики которых определяются не только специфической электронной структурой полисопряжённой системы, но и природой металла, являются одновременно электропроводными, термостойкими, каталитически активными. Важной фундаментальной задачей, решение которой открывает возможность управления структурой наноконпозитов, и, как следствие, их свойствами, является исследование зависимости размеров металлических наночастиц, структурных характеристик и функциональных свойств металл-углеродных наноконпозитов от условий их получения.

Металл-углеродные композиты получены в условиях ИК-пиролиза прекурсора на основе полиакрилонитрила и соединений металлов платиновой группы при различных температурах отжига. Микрофотография образца C–Pt–Ru, полученного при температуре 1000 °С, представлена на рисунке 20. Металлические наночастицы имеют округлую форму и иммобилизованы в полимерную матрицу. На микрофотографиях встречаются крупные тёмные образования размером порядка 60 – 90 нм. Это могут быть как большие по толщине полимерные слои, так и крупные частицы металлической фазы. Расчёт гистограмм распределения по размеру наночастиц Pt-Ru показал, что независимо от температуры пиролиза металлическая составляющая композита имеет узкое распределение по размерам. В наноконпозитах, синтезированных при T = 1000 °С,

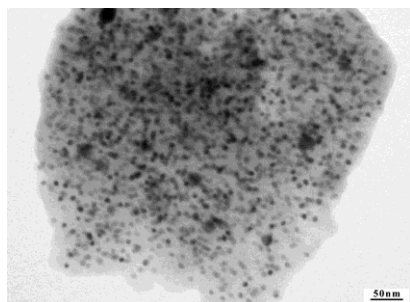


Рисунок 20 – Микрофотография образца системы C–Pt–Ru, полученного при 1000 °С

приблизительно 93 % наночастиц имеют размеры  $1 < d < 8$  нм. В образцах, полученных при  $T = 500$  °С, около 90 % металлических наночастиц имеют размеры  $2 < d < 11$  нм.

Результаты электронно-микроскопического анализа и рентгеновских исследований диаметров ОКР соответствуют друг другу и позволяют сделать вывод, что каждая частица Pt-Ru состоит из одной области когерентного рассеяния.

В качестве модельной реакции для испытания каталитических свойств полученных металл-углеродных наноконкомпозитов была выбрана реакция дегидрирования циклогексана, как наиболее простая с точки зрения анализа продуктов реакции.

ИК-пиролизированный ПАН обладает относительно низкой удельной поверхностью ( $8 - 10$  м<sup>2</sup>/г). Для увеличения удельной поверхности катализаторов в прекурсор вводились дополнительные углеродные компоненты: мелкодисперсный активированный уголь (ПАН-СКТ-6А,  $S_{уд.} = 640$  м<sup>2</sup>/г) или детонационные наноалмазы различного происхождения НА-1 ( $S_{уд.} = 120$  м<sup>2</sup>/г), НА-2 ( $S_{уд.} = 216$  м<sup>2</sup>/г), НА-3 ( $S_{уд.} = 400$  м<sup>2</sup>/г).

По результатам проведённых исследований построена размерная зависимость конверсии циклогексана при использовании в качестве катализаторов наноконкомпозитов системы С-Pt-Ru от линейных диаметров металлических наночастиц Pt-Ru, которая представлена на рисунке 21. Аналитическая функция полученной зависимости является степенной с показателем степени, близким к двум.

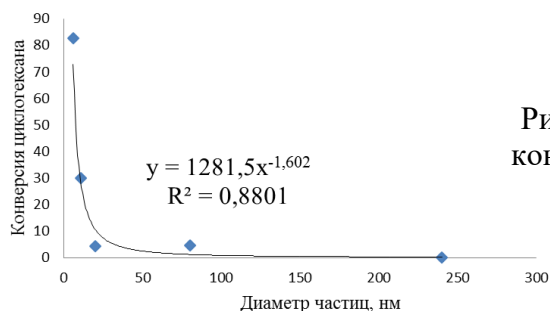


Рисунок 21 – Размерная зависимость конверсии циклогексана от диаметров наночастиц Pt-Ru

Совокупность полученных данных позволила установить составы наноразмерных платино-рутениевых катализаторов, обеспечивающих высокую конверсию циклогексана при полной селективности по бензолу для наноконкомпозитов, содержащих мелкодисперсный уголь СКТ-6А или детонационные наноалмазы, соотношение Pt : Ru составляет 9 : 1: ПАН-СКТ-6А (1 : 9)/Pt-Ru (1,5 массовых долей, %); ПАН-СКТ-6А(1 : 9)/Pt-Ru (2,8 массовых долей, %); ПАН-НА-3 (1 : 9)/Pt-Ru (2,8 массовых долей, %).

С использованием результатов материаловедческой характеристики нанопорошков системы С-Pt-Ru разработан способ получения мембранного катализатора и способ дегидрирования углеводов с использованием полученного катализатора

## Выводы

1. Впервые установлены аналитические зависимости между величинами средних размеров частиц нанопорошков, измеренными различными методами, которые распределены по логарифмически-нормальному закону распределения.
2. Предложен способ оценки состава наноразмерного двухкомпонентного твёрдого раствора на основе результатов рентгеноструктурного анализа; зависимость периода решётки твёрдого раствора от содержания растворённого элемента в нанодисперсном материале устанавливается путём расчёта разницы между периодом решётки растворителя в крупнокристаллическом состоянии амасс и периодом решётки чистого растворителя в наносостоянии, полученным тем же способом, что и твёрдый раствор, по формуле:  $a_{нано} - a_{масс} = \pm \Delta a$ , и корректировки

- зависимости периода решётки от содержания растворённого элемента, установленной для крупнокристаллических материалов, на величину  $\pm \Delta a$ .
3. Впервые в практику обработки рентгенодифракционных данных внедрен метод расчёта распределения ОКР по размерам, что реализовано при разработке специализированного программного обеспечения Diffract в АО «Научные приборы» (Санкт-Петербург, Россия).
  4. Разработан способ определения толщины однофазной оксидной плёнки на поверхности сферических наночастиц металлов известной дисперсности на основе определения содержания кислорода в материале методом термогравиметрии.
  5. Выдвинута гипотеза, что физические свойства наночастиц зависят от размера по закону  $F \sim D^{-n}$ , где  $\frac{1}{2} \leq n \leq 2$ . Экспериментально показано, что коэрцитивная сила частиц  $S_0$  в диапазоне среднеобъёмного диаметра 86 – 43 нм зависит от размера по закону  $H_c \sim d^{-2}$ .
  6. Химическими методами получены нанопорошки Fe, Ni, Co, Cu, Mo, W, Pt, Pd, обладающие более совершенной кристаллической структурой по сравнению с крупнокристаллическими аналогами
  7. Экспериментально измерены величины периодов кристаллических решёток в металлических наночастицах, которые меньше соответствующих значений для массивных материалов на 0,1 – 0,6 % в диапазоне размеров  $D_{[4.3]}$  от 20 до 75 нм.
  8. Впервые экспериментально обнаружено уменьшение величины отношения уширений двух порядков отражения от одной плоскости до значений меньших, чем разрешено кинематической теорией рассеяния, у нанопорошков Fe, Ni, Co, Cu, Mo, W.
  9. Установлены оптимальные размерные характеристики и фазовые составы биологически активных нанопорошков на основе Fe, Mg и Cu, показавших свою биологическую эффективность при применении в ранозаживляющих и антибактериальных лекарственных средствах.
  10. Определены оптимальные составы металл-углеродных гетерогенных катализаторов, представляющих собой наночастицы твёрдого раствора Pt–Ru в углеродной матрице, обеспечивающие 100 %-ную конверсию циклогексана при полной селективности по бензолу.

#### **Основные результаты диссертации изложены в работах:**

1. О влиянии условий получения на фазовый состав и структуру ультрадисперсного кобальта. / Э.Л. Дзидзигури, В.В. Лёвина, Д.В. Кузнецов // Материаловедение. – 1997. – № 5. – С. 27 – 30.
2. Влияние условий получения на распределение по размерам частиц ультрадисперсного кобальта. / А.В. Давидан, Э.Л. Дзидзигури, В.В. Лёвина // Физика и химия обработки материалов. – 1998. – № 3. – С. 108 – 112.
3. О стабилизации высокотемпературной фазы в ультрадисперсном порошке кобальта / Э.Л. Дзидзигури, В.В. Лёвина, Т.В. Самсонова // Металлы. – 1998. – С. 88 – 90.
4. О сплавообразовании при металлизации ультрадисперсных железокобальтовых порошков./ Э.Л. Дзидзигури, В.В. Лёвина, М.Г. Крашенинников // Материаловедение. – 1998. – № 8. – С. 25 – 29.
5. Рентгеновские исследования ультрадисперсных композиций на основе железа и молибдена. / Д.В. Кузнецов, Э.Л. Дзидзигури, В.В. Лёвина, Е.Н. Сидорова, Д.И. Рыжонков // Материаловедение. – 1999. – № 8. – С. 44 – 50.
6. Влияние условий металлизации на фазовый состав, структуру и дисперсность ультрадисперсного железа. / Э.Л. Дзидзигури, В.В. Лёвина, Е.Н. Сидорова, Д.И. Рыжонков // Металлы. – 2000. – № 3. – С. 120 – 123.

7. Окисление на воздухе ультрадисперсных Fe-Mo композиций. / Д.В. Кузнецов, В.В. Лёвина, Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова, Д.И. Рыжонков // *Материаловедение*. – 2000. – № 7. – С. 28 – 34.
8. Свойства ультрадисперсных порошков металлов, полученных химическим диспергированием. / Э.Л. Дзидзигури, Д.В. Кузнецов, В.В. Лёвина, Е.Н. Сидорова // *Перспективные материалы*. – 2000. – № 6. – С. 87 – 92.
9. Пролонгированное воздействие ультрадисперсных порошков металлов на семена злаковых культур / В.Н. Селиванов, Е.В. Зорин, Е.Н. Сидорова, Э.Л. Дзидзигури, Г.Э. Фолманис // *Перспективные материалы*. – 2001. – № 4. – С. 66 – 69.
10. Сплавообразование в ультрадисперсных порошках системы железо-никель. / Е.Н. Сидорова, Э.Л. Дзидзигури, В.В. Левина, Д.В. Кузнецов, Д.И. Рыжонков // *Материаловедение*. – 2001. – № 9. – С. 47 – 52.
11. Закономерности формирования дисперсности нанопорошков металлов в процессе восстановления. / Э.Л. Дзидзигури, В.В. Лёвина, Е.Н. Сидорова, Д.В. Кузнецов // *Физика металлов и металловедение*. – 2001. – Т. 91. – № 6. – С. 51 – 57.
12. Исследование фазового состава, кристаллической структуры и морфологии нанопорошков системы Fe-Cu. / Е.Н. Сидорова, Э.Л. Дзидзигури, В.В. Лёвина, Д.И. Рыжонков, Н.В. Шестаков // *Материаловедение*. – 2002. – № 10. – С. 25 – 30.
13. Получение Fe-Mo и Fe-W ультрадисперсных порошков методом соосаждения для использования в процессах диффузионной сварки. / Н.В. Шестаков, Д.В. Кузнецов, Э.Л. Дзидзигури, В.В. Лёвина // *Приборы*. – 2002. – № 5 (23). – С. 42 – 47.
14. Ультрадисперсные порошки металлов / И.П. Арсентьева, Б.Ю. Ушаков, А.А. Арсентьев, Э.Л. Дзидзигури, др. // *Национальная металлургия*. – 2002. – № 4. – С. 66 – 71.
15. Особенности строения и аттестации наночастиц ультрадисперсных металлических порошков / И.П. Арсентьева, Э.Л. Дзидзигури, Н.Д. Захаров, др. // *Технология металлов*. – 2002. – № 10. – С. 46 – 48.
16. Закономерности строения и биологической активности ультрадисперсных порошков железа / И.П. Арсентьева, Э.Л. Дзидзигури, Н.Д. Захаров, др. // *Перспективные материалы*. – 2004. – № 4. – С. 64 – 68.
17. Свойства ультрадисперсных Fe-W композиций, полученных методом химического диспергирования. / Д.В. Кузнецов, В.В. Лёвина, Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова // *Материаловедение*. – 2004. – № 3. – С. 18 – 24.
18. Получение нанопорошков железа из железорудного сырья. / Ю.В. Конюхов, Д.И. Рыжонков, В.В. Лёвина, Э.Л. Дзидзигури // *Известия ВУЗов. Черная металлургия*. – 2005. – № 3. – С. 11 – 15.
19. Дисперсность и морфология ультрадисперсных порошков железа, полученных золь-гель методом. / Ю.В. Конюхов, В.В. Лёвина, Э.Л. Дзидзигури, Д.В. Кузнецов, Е.Н. Хрустов // *Физика и химия обработки материалов*. – 2005. – № 4. – С. 77 – 80.
20. Исследование процессов формирования ультрадисперсного порошка никеля / Е.Н. Сидорова, Э.Л. Дзидзигури, В.В. Лёвина, др. // *Металлы*. – 2007. – №:6. – С. 29 – 33.
21. Аттестация и применение в медицине наночастиц магния и меди / И.П. Арсентьева, Т.А. Байтукалов, Н.Н. Глущенко, Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова, др. // *Материаловедение*. – 2007. – № 4. – С. 54 – 56.
22. Аттестация и применение наночастиц металлов в качестве биологически активных препаратов / И.П. Арсентьева, Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова, др. // *Нанотехника. Спец.выпуск. Нанотехнологии – медицине*. – 2007. – № 2 (10). – С. 72 – 77.
23. Получение нанопорошков W-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> керметов химическим методом. / Е.Н. Хрустов, В. В. Лёвина, Д. И. Рыжонков, Э. Л. Дзидзигури. // *Российские нанотехнологии*. – 2007. – Т.2. – № 3 – 4. – С. 120 – 123.



24. Свойства наноразмерных Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> керметов, полученных химическим методом. / Е.Н. Хрустов, В. В. Лёвина, Д. И. Рыжонков, Э. Л. Дзидзигури // Перспективные материалы. – 2007. – № 3. – С. 68 – 71.
25. Формирование наночастиц Со в металл-углеродных композитах / Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова, К.А. Багдасарова, Л.М. Земцов, Г.П. Карпачева // Кристаллография. – 2008. – Т. 51. – № 2. – С. 342 – 345.
26. Материаловедческая аттестация наноструктурного состояния ультрадисперсных порошков металлов / И.П. Арсентьева, Г.М. Волкогон, Э.Л. Дзидзигури, др. // Проблемы чёрной металлургии и материаловедения. – 2008. – № 3. – С. 48 – 55.
27. Формирование наночастиц сплава Pt-Ru в углеродной матрице в условиях ИК-пиролиза / М.Н. Ефимов, Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова, др // Журнал физической химии. – 2008. – Т.82. – № 7. – С. 1327 – 1330.
28. Дисперсные характеристики нанопорошка никеля. / Е.Н. Сидорова, Э.Л. Дзидзигури, В.В. Лёвина, др. // Металлы. – 2008. – № 6. – С. 78 – 82.
29. Влияние условий получения на свойства нанопорошка кобальта / Е.А. Салангина, Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова. // Перспективные материалы. – 2008. – № 6. – С. 260 – 262.
30. Структура и магнитные свойства металл-углеродных нанокompозитов на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила и Fe / К.А. Багдасарова, Л.М. Земцов, Г.Л. Карпачева, Н.С. Перов, А.В. Максимочкина, Э.Л. Дзидзигури, др. // Физика твёрдого тела. – 2008. – Т.50. – № 4. – С.720 – 722.
31. Получение и структура каталитических нанокompозитных углеродных материалов, содержащих металлы платиновой группы / М.Н. Ефимов, др., Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 2008. – Т. 3. – № 1. – С. 66 – 69.
32. Регулирование свойств наноразмерных металлооксидных порошков путем введения диспергирующих добавок / Д.И. Рыжонков, В.В. Левина, Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Хрустов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2008. – № 1. – С. 35 – 39.
33. Дзидзигури Э. Л. Размерные характеристики нанопорошков. // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т.4. – № 11 – 12. – С. 115 – 123.
34. Дзидзигури Э.Л., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Муратов Д.Г., Сидорова Е.Н. Получение и структура металл-углеродных нанокompозитов Cu-C // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – № 9 – 10. – С. 83 – 85.
35. Bagdasarova K.A., Perov N.S., Karpacheva G.P., Pile S.E., Dzidziguri E.L. Magnetic Behavior of Carbon–Metal Nanocomposites // Solid State Phenomena. – 2011. – V. 168 – 169. – P. 349 – 352.
36. Сидорова Е.Н., Самохин А.В., Корнев С.А., Дзидзигури Э.Л., Гроздова И.В., Коровкина Н.Ф. Размерные характеристики нанопорошков меди до и после окисления // Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2011. – № 1 – С. 21 – 25.
37. Ефимов М.Н., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н., Земцов Л.М., Карпачева Г.П. Фазообразование в нанокompозитах системы C-Pd-Fe // Журнал физической химии, 2011. – Т. 85. – № 4. – С. 739 – 742.
38. Дзидзигури Э.Л. Размерные характеристики и агрегирование нанопорошков // Ядерная физика и инжиниринг. – 2011. – Т. 2. – № 3. – С. 266 – 271.
39. Озкан С.Ж., Дзидзигури Э.Л., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н.. Металлополимерные нанокompозиты на основе полидифениламина и наночастиц меди: синтез, структура и свойства // Российские нанотехнологии. – 2011. – № 9 –10, С. 36 – 41.
40. Багдасарова К.А., Дзидзигури Э.Л., Карпачева Г.Л., Гроздова И.В.. Фазообразование в металл-углеродных нанокompозитах // Перспективные материалы. – 2011. – № 11. – С. 419 – 425.
41. Арсентьева И. П., Лейпунский И. О., Жигач А. Н., Арсентьев А. А., Кусков М. Л., Зотова Е. С., Жигалина О. М., Артемов В. В., Дзидзигури Э. Л. Комплекс методик для

- установления основных аттестационных характеристик наночастиц металлов // Известия РАН. Серия физическая. – 2011. – Т. 75. – № 11. – С. 1566 – 1573.
42. Денисов С.А., Дзидзигури Э.Л., Спицын Б.В., Соколов Г.А., Болдырев Н.Ю. Очистка и модификация продукта детонационного синтеза алмаза // Учёные записки Петрозаводского государственного университета. – 2011. – № 2 (115). – С. 89 – 98.
43. Ефимов М.Н., Некрасова А.А., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н., Земцов Л.М., Карпачева Г.П. Изменения структуры наночастиц палладия в системе С–Pd при растворении в них водорода // Кристаллография. – 2012. – Т. 57. – № 4. – С. 639 – 642.
44. Ильина Е.А., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. Изучение форм присутствия кислорода в нанопорошках гафния // Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2012. – № 1. – С. 14 – 17.
45. Dzidziguri E. L., Muratov D.G., Karpacheva G. P., Zemtsov L.M., Sidorova E. N. Formation of Bimetal Nanoparticles in the Structure of C-Cu-Zn Metal-Carbon Nanocomposite // Nanotechnologies in Russia. – 2012. – V. 7. – № 1 – 2. – P. 62 – 66.
46. Дзидзигури Э.Л. Исследование наноматериалов методами рентгеновской дифрактометрии. // Нанотехнология. Наука и производство. Спец. Выпуск. – 2012. – С. 91 – 95.
47. Николаев В.И., Архипов С.Н. Дзидзигури Э.Л. Радиационная безопасность рентгеновских дифрактометров «Дифрей» // Экология и развитие общества. – 2012. – № 2 (4). – С. 91 – 93.
48. Дзидзигури Э.Л. Особенности структуры нанопорошков металлов // Ядерная физика и инжиниринг. – 2013. – Т. 4. – № 6. – С. 523 – 534.
49. Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М., Дзидзигури Э.Л. Механизмы регулирования свойств диоксида хрома в гидротермальном синтезе // Ядерная физика и инжиниринг. – 2013. – Т. 4. – № 6. – С. 535 – 538.
50. Ozkan S. Zh., Dzidziguri E. L., Chernavskii P. A., et al. Metal–Polymer Nanocomposites Based on Polydiphenylamine and Cobalt Nanoparticles // Nanotechnologies in Russia. – 2013. – V. 8. – № 7 – 8. – P. 452 – 460.
51. Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н., Архипов С.Н. Проверка адекватности структурных параметров, полученных на рентгеновском дифрактометре «Дифрей» // Заводская лаборатория. – 2013. – Т. 79. № 6. – С. 41 – 45.
52. Ларионова И.И., Дзидзигури Э.Л., Багдасарова К.А. Фазообразование в нанокompозитах системы С – Со – Gd // Нанотехнологии: наука и производство. – 2013. – № 1(22). – С. 44 – 47.
53. Лысов Д.В., Дзидзигури Э.Л., Яхиева Ж.Е., Кузнецов Д.В. Исследование процессов окисления нанопорошков кобальта и никеля // Изв. Вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2013. – № 3. – С. 3 – 6.
54. Архипов Д.И., Осмоловская О.М., Дзидзигури Э.Л., Осмоловский М.Г. Исследование характеристик нанопорошка диоксида хрома. // Нанотехнологии: наука и производство. – 2013. - № 2(23). – С. 28 – 36.
55. Дзидзигури Э.Л., Карпачёва Г.П., Перов Н.С., Самохин А.В., Шатрова Н.В. Влияние способа получения на свойства нанопорошков кобальта // Изв. Томского политех. Уни-та. – 2014. – Т. 324. – С. 7 – 15.
56. Калашников С. В., Номоев А. В., Дзидзигури Э. Л. Использование метода инверсных фигур Хладни для разделения частиц по размерам // Физика и химия обработки материалов. – 2014. – № 4. – С. 68 – 73.
57. Karpacheva G.P., Ozkan S. Zh., Ereemeev I.S., Bondarenko G.N., Dzidziguri E. L., Chernavskii P. A. Synthesis of hybrid magnetic nanomaterial based on polydiphenylamine-2-carboxylic acid and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> in the interfacial process // Eur. Chem. Bull. – 2014. – № 3(10). – P. 1001 – 1007.

58. Ефимов М.Н., Миронова Е.Ю., Дзидзигури Э.Л., Бондаренко Г.Н. Образование наночастиц сплавов металлов платиновой группы в композитах на основе наноалмазов // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88. – № 10. – С. 1551 – 1555.
59. Калашников С. В., Романов Н.А., Номоев А. В, Дзидзигури Э. Л. Дифференциация наночастиц диоксида кремния в поле центробежных сил // Российские нанотехнологии. – 2014. – Т. 9 – № 9 – 10. – С. 75 – 77.
60. Лебедева М.И., Аржаткина Л.А., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. Изучение свойств полирующего нанопорошка на основе  $\text{CeO}_2$  // Российские нанотехнологии. – 2014. – Т. 9 – № 1 – 2. – С. 66 – 68.
61. Ozkan С.Ж., Дзидзигури Э.Л., Карпачева Г.П., Чернавский П.А., Ефимов М.Н., Бондаренко Г. Н. Металлополимерный нанокompозитный магнитный материал на основе полидифениламина и наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . // Известия Академии Наук. Серия химическая. – 2015. – № 1. – С. 196 – 201.
62. Arkhipov D.I., Osmolovskaya O.M., Dzidziguri E.L., Osmolovsky M.G. Investigation into chromium dioxide nanopowders conditions in the presence of molybdenum and antimony modifiers // Nanotechnologies in Russia. – 2015. – V. 10. – № 1 – 2. – P. 60 – 66.
63. Synthesis of single-domain chromium dioxide nanoparticles with high coercivity / O. M. Osmolovskaya, D. I. Arkhipov, S. V. Gordeev, E. L. Dzidziguri, et al // Russian Journal of General Chemistry. – 2015. – P. 984 – 985.
64. Ozkan С.Ж., Дзидзигури Э.Л., Карпачева Г.П., Бондаренко Г. Н., Ефимов М.Н. Гибридные материалы на основе полифеноксазина и наночастиц меди // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2015. – Т. 57. – № 5. – С. 371 – 380.
65. Федотов М.А., Дзидзигури Э.Л., Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э. Получение наноразмерных магнитных оксидов железа для кондиционирования жидких радиоактивных отходов // Наноинженерия. – 2015. – № 8. – С. 3 – 8.
66. Арсентьева И.П., Афанасенкова Е.С., Дзидзигури Э.Л., Сухарева Е.А. Аттестация нанопорошка на основе магнезия, используемого в качестве активной основы ранозаживляющих препаратов // Наноинженерия. – 2015. – № 8.
67. Ozkan S. Zh., Dzidziguri E. L, Karpacheva G. P., Chernavskii P. A., Efimov M. N., Bondarenko G. N. A magnetic metal/polymer nanocomposite material based on poly(diphenylamine) and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles // Russian Chemical Bulletin, International Edition. – 2015. – V. 64. – №. 1. – P. 196 – 201.
68. Ozkan S. Zh., Dzidziguri E. L, Karpacheva G. P., Bondarenko G. N., Efimov M. N. Hybrid Materials Based on Polyphenoxazine and Copper Nanoparticles // Polymer Science, Ser. B. – 2015. – V. 57. – № 5. – P. 512 – 521.
69. Karpacheva G.P., Ozkan S.Zh., Dzidziguri E.L., Chernavskii P.A., Ereemeev I.S., Efimov M.N., Ivantsov M.I., Bondarenko G.N. Hybrid metal-polymer nanocomposites based on polyphenoxazine and cobalt nanoparticles. // Eur. Chem. Bull. – 2015. – V. 4. – № 3. – P. 135 – 141.
70. Yudin A., Shatrova N., Khaydarov B., Kuznetsov D., Dzidziguri E., Issi J.-P. Synthesis of hollow nanostructured nickel oxide microspheres by ultrasonic spray atomization // Journal of Aerosol Science. – 2016. – V. 98. – P. 30 – 40.
71. The influence of size of modifying nucleation centers of tungsten and antimony compounds on the structure and magnetic properties of  $\text{CrO}_2$  nanoparticles / D. I. Arkhipov, U.O. Kydyrbaeva, M. G. Osmolovskii, S.V. Gordeev, E. L. Dzidziguri, O. M. Osmolovskaya // Nanotechnologies in Russia. – 2016. – V. 11. – № 5 – 6. – P. 317 – 324.
72. Optimization of  $\text{CrO}_2$  magnetic characteristics in the process of hydrothermal synthesis using nucleating agents of complex structure / D. I. Arkhipov, O. M. Osmolovskaya, M. G. Osmolovskii, E. L. Dzidziguri, S. V. Gordeev // Russian journal of general chemistry. – 2016. – V. 86. – №. 4. – P. 983 – 985.

73. Kovtun A.V., Dzidziguri E.L, Muratov D.G. Production of C–Fe–Pd nanocomposites via Infra-red radiation and its structural characterization / Journal of Physics: Conference Series – 2016. – V. 741 – doi:10.1088/1742-6596/741/1/012198.
74. Vasilev A.A., Dzidziguri E.L., Ivantsov M.I., Efimov M.N. Metal-carbon nanosystem IR-PVA/Fe-Co for catalysis in the Fischer-Tropsch synthesis / Journal of Physics: Conference Series – 2016. – V. 741 – doi:10.1088/1742-6596/741/1/012198.
75. Arkhipov D. I., Bobrysheva N. P., Dzidziguri E. L., Osmolowsky M. G., Osmolovskaya O. M. Thermal stability of modified chromium dioxide nanopowders with various magnetic properties obtained by hydrothermal route // J. Therm Anal Calorim. – 2016. – doi: 10.1007/s10973-016-5919-3.
76. Ozkan S.Zh., Karpacheva G.P., Dzidziguri E.L., Chernavskii P.A., Bondarenko G.N., Efimov M.N., Pankina G.V. One-step synthesis of hybrid magnetic material based on polyphenoxazine and bimetallic Co–Fe nanoparticles // Polym. Bull. – 2016. – doi: 10.1007/s00289-016-1878-x.
77. Ozkan S.Zh., Karpacheva G.P., Dzidziguri E.L., Chernavskii P.A., Bondarenko G.N., Pankina G.V. Formation Features of Hybrid Magnetic Materials Based on Polyphenoxazine and Magnetite Nanoparticles // Journal of Research Updates in Polymer Science. – 2016. – № 5. – P. 137 – 148.
78. Раднаев А.Р., Калашников С. В., Номоев А. В, Дзидзигури Э. Л. Технологические и прочностные свойства силумина, модифицированного наночастицами диоксида кремния // Металлы. – 2017. – № 1 . – С. 37 – 42.
79. Васильев А.А. , Дзидзигури Э.Л., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П. Металл-углеродный нанокompозит Fe–Co на основе ИК-пиролизованного поливинилового спирта // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91. – № 5. – С. 892 – 896.
80. Дзидзигури Э.Л., Ефимов М.Н., Сидорова Е.Н. Влияние интенсивности ИК-пиролиза на формирование наноразмерной графитоподобной фазы // Нанотехнологии: наука и производство. – 2017. – № 2. – С. 15 – 22.

#### Учебные пособия

1. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение: Учеб. пособие. – М.: МИСиС, 2003. – 182 с.
2. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Ультрадисперсные системы: физические, химические и механические свойства: Учеб. пособие. – М.: МИСиС, 2005. – 113 с.
3. Дзидзигури Э.Л., Лёвина В.В., Ультрадисперсные системы. Хранение и транспортировка ультрадисперсных материалов: Учеб. пособие. – М.: МИСиС, 2005. – 30 с.
4. Ультрадисперсные среды. Получение нанопорошков методом химического диспергирования и их свойства: Учеб. Пособие / Д.И. Рыжонков, В.В. Лёвина, Э.Л. Дзидзигури и др. – М.: МИСиС, 2007. – 135 с.
5. Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. Ультрадисперсные среды: Методы рентгеновской дифрактометрии для исследования наноматериалов. Учеб. пособие. – М.: МИСиС, 2007. – 60 с.
6. Наноматериалы: Учебное пособие / Д.И. Рыжонков, В.В.Лёвина, Э.Л. Дзидзигури. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 365 с.
7. Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. Процессы получения наночастиц и наноматериалов. Нанотехнологии: Учеб. пособие. – М.: Изд. Дом МИСиС., 2012. – 71 с.
8. Методы исследования характеристик и свойств металлов : исследование металлов на рентгеновском дифрактометре «Дифрей»: лаб. практикум / Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова. – М.: Изд. Дом МИСиС, 2013. – 138 с.