

- Показано, что при замене аргона на азот во взрывной камере ($e/e_c=0,7$; $e/e_d=0,5$) площадь удельной поверхности нанопорошка молибдена максимальна – 4,9 м²/г. На поверхности частиц при взрыве проводника в химически активной среде – азоте образуются тугоплавкие нитриды, препятствующие укрупнению наночастиц.
- При нагревании нанопорошка молибдена на воздухе при 280...340 °С наблюдалось выделение запасенной энергии: тепловой эффект 8 кДж/моль не сопровождался изменением массы образца, что обусловлено релаксационными процессами в структуре наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 08-08-12077-офи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Зеликман А.Н. Молибден. – М.: Металлургия, 1970. – 440 с.
- Морохов И.Д., Трусов Л.И., Лаповок В.И. Физические явления в ультрадисперсных средах. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 224 с.
- Давыдович В.И. Разработка технологического процесса и оборудования для электровзрывного получения порошков металлов с низкой электропроводностью: Дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 1986. – 254 с.
- Тихонов Д.В. Электровзрывное получение ультрадисперсных порошков сложного состава: Дис. ... канд. техн. наук. – Томск, 2000. – 237 с.
- Ильин А.П., Назаренко О.Б., Тихонов Д.В., Яблунковский Г.В. Получение нанопорошков вольфрама методом электрического взрыва проводников // Известия Томского политехнического университета. – 2005. – Т. 308. – № 4. – С. 68–70.
- Назаренко О.Б. Электровзрывные нанопорошки: получение, свойства, применение / Под ред. А.П. Ильина. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2005. – 148 с.

Поступила 11.02.2009 г.

УДК 546.16:182

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПРОБЛЕМЫ АТТЕСТАЦИИ НАНОПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ

А.П. Ильин, А.В. Коршунов, Л.О. Толбанова

Томский политехнический университет
E-mail: genchem@mail.ru

Рассмотрены основные характеристики нанопорошков металлов: форма, размеры частиц, содержание металлической составляющей, параметры химической активности, электрохимические характеристики, термодинамическое состояние наночастиц и нанопорошков. Приведены экспериментальные результаты применения стандартных методов анализа и особенности их использования при определении характеристик нанопорошков. Показано, что для аттестации нанопорошков как метастабильных систем необходима разработка комплекса методов и методик анализа, учитывающих их метастабильное структурно-энергетическое состояние.

Ключевые слова:

Нанопорошки металлов, метастабильные системы, наночастицы, размеры частиц, электрохимические характеристики, термодинамическое состояние, структурно-энергетическое состояние.

Введение

Одной из причин развития техники и технологий является стремление к снижению материалоемкости и энергоёмкости. Уменьшение характерных размеров частиц порошков в материаловедении на первых этапах не приводило к качественному изменению их свойств, например, порошки алюминия АСД-1 ($\bar{a}_0=100$ мкм), АСД-4 ($\bar{a}_0=9$ мкм) и АСД-6 ($\bar{a}_0=2,5$ мкм) имеют близкие значения насыпной плотности, толщины оксидной оболочки, содержания сорбированных газов и др. [1]. Современный этап развития техники и технологий характеризуется переходом к субмикронным и нанометровым объектам, для которых наблюдается качественное изменение их характеристик и свойств.

Российское название «ультрадисперсные системы» (УДС) первоначально относили к совокупно-

сти частиц металлов, находящихся в среде газов, диаметр которых составляет от 10 до 100 нм [2]. Этот диапазон совпадает с диаметрами коллоидных частиц по классификации Оствальда [3]. В рамках коллоидной химии состояние системы, состоящей из химически инертных частиц в газе – коллоидная система «твёрдое тело – газ»: твёрдая дисперсная фаза и газообразная дисперсионная среда. Впоследствии термин «УДС» стали применять и к неметаллическим порошкам. Порошки, диаметр частиц которых менее 10 нм, относят к кластерам. Состояние всех дисперсных систем является неравновесным, т. к. вещества в таком состоянии характеризуются повышенной энергией поверхности за счёт особого положения структурных единиц в поверхностном слое (энергия поверхности E_s). При уменьшении диаметра частиц доля атомов на поверхности и в

объёме частиц становятся соизмеримы. При этом наблюдается взаимное влияние структурных единиц, находящихся на поверхности и в объёме частицы (энергия объёма E_v). Предельный максимальный диаметр частиц, определяющий устойчивость малых частиц к спеканию, составляет 10...30 нм: размерная граница между ультрадисперсными частицами и кластерами. Если стабилизация ультрадисперсных порошков в воздухе возможна путём создания оксидно-гидроксидной защитной оболочки, то стабилизация кластеров возможна только в «жестких матрицах»: полярные жидкости, поверхностно-активные вещества и др.

Позже Глейтер ввёл упрощённое понятие «наночастица», «нанопорошок», которое связано с геометрическими размерами частиц порошков: к «нано» он относит все порошки, диаметр частиц которых ≤ 100 нм [4].

Целью данной статьи является анализ структурно-энергетического состояния нанопорошков металлов и выбор характеристик и параметров, пригодных для их аттестации.

Фазовый и химический состав нанопорошков

Определение фазового и химического состава нанопорошков является необходимым при их исследовании и тестировании. В отличие от грубодисперсных порошков толщина оксидно-гидроксидных плёнок на металлах составляет от 2 до 8 нм, причём с уменьшением диаметра частиц со 100 до 50 нм, их толщина уменьшается. При такой толщине плёнки рентгеноаморфны, т. е. определение их фазового состава с помощью рентгенофазового анализа проблематично. При формировании наночастиц в сильно неравновесных условиях, например, при скорости охлаждения $> 10^6$ К/с происходит перераспределение примесей. При охлаждении наночастиц алюминия тугоплавкие примеси концентрируются в приповерхностных слоях, образуя защитную оболочку от окисления.

Экспериментально было установлено, что наночастицы меди высокой чистоты (99,997 мас. %) на воздухе быстро окисляются. Образуются два оксида: CuO и Cu_2O , которые имеют различный тип кристаллических решёток, поэтому они не образуют сплошной плёнки, а образуют нанокристаллы, размеры которых составляют 4...6 нм. Нанопорошки меди, полученные из электротехнической меди (99,5 мас. %), при хранении в условно герметичной таре в течение 2...3 лет практически не окисляются. В то же время, содержание меди в нанопорошке особо чистой меди через 1 месяц хранения в аналогичных условиях снижается до 40 мас. %.

Параметры химической активности

Для тестирования устойчивости нанопорошков (НП) и их смесей к окислению и к химическому взаимодействию предлагается использовать дифференциальный термический анализ (ДТА). На ос-

нове данных ДТА определяют четыре параметра химической активности [5]. В работе использовали термоанализатор SDT Q600; анализ проводили в режиме линейного нагрева в интервале 20...1000 °C со скоростью нагрева 10 град./мин в атмосфере воздуха; $\text{Cu}_{\text{ка}}$ -излучение, метод порошка. Для тестирования был выбран нанопорошок алюминия и его смеси с нанопорошком молибдена (табл. 1) и с нанопорошком вольфрама (табл. 2), которые, как известно, обладают каталитическими свойствами. Для тестирования были выбраны нанопорошки алюминия, молибдена и вольфрама, полученные с помощью электрического взрыва проводников в среде аргона [1]. Исследуемые смеси подвергались ДТА, на основе которого были определены параметры химической активности для оценки термической устойчивости смесей.

Параметры химической активности НП алюминия. При нагревании в воздухе согласно ДТА (рис. 1) НП алюминия проявляет высокую активность в сравнении с другими, используемыми в данной работе, порошками.

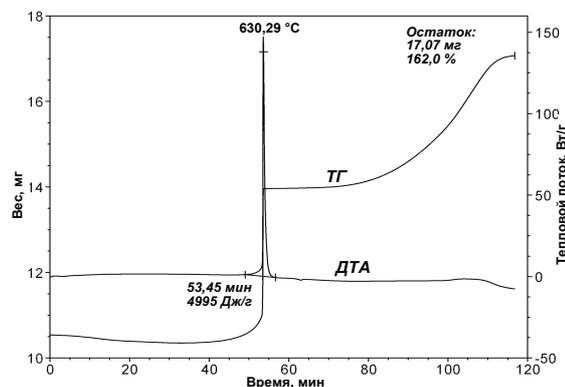


Рис. 1. Термограмма НП алюминия

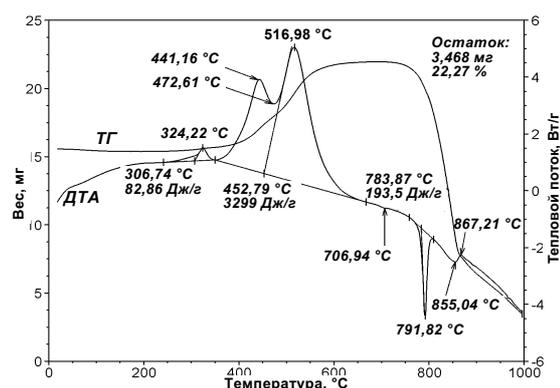


Рис. 2. Термограмма НП молибдена

По ТГ (рис. 1) заметна десорбция газообразных веществ, адсорбированных на поверхности частиц (~3 мас. %). Затем происходит резкое увеличение скорости роста массы (ТГ) и выделение теплоты, носящие взрывоподобный характер (ДТА).

Параметры химической активности НП молибдена и его смесей с НП алюминия. При нагревании НП

молибдена (рис. 2) процесс его окисления протекает в две стадии с максимумами при 441 и 517 °С, что сопровождается увеличением массы образца. Наличие двух максимумов тепловыделения, наиболее вероятно, связано с бимодальным распределением частиц по диаметру: сначала окисляется фракция более мелких частиц, а затем – более крупная фракция. Необходимо также отметить, что вероятность образования MoO₂ при повышенных температурах мала: оксид молибдена (IV) практически мгновенно окисляется до MoO₃, и его можно получить только в восстановительной среде. При дальнейшем нагревании, начиная с 784 °С, наблюдается эндоэффект и резкое уменьшение массы образца, связанное с возгонкой оксида молибдена (VI).

На термограмме НП молибдена при температуре ~300 °С наблюдался эффект выделения тепла (8 кДж/моль), не сопровождавшийся изменением массы образца. Такой тепловой эффект объясняется протеканием релаксационных процессов в структуре наночастиц, что для НП молибдена обнаружено впервые.

Параметры химической активности исследуемых смесей (табл. 2), необходимые для оценки устойчивости к окислению и к химическому взаимодействию компонентов, были также определены по данным термического анализа.

Таблица 2. Состав исследуемых смесей НП алюминия и молибдена и параметры их химической активности

№ обр.	Состав образца, мас. %		$t_{н.о.}$, °С	α , %	v_{max} , мас. %/с	ΔH , Дж/г
	Al	Mo				
1	100	0	450	63,8	0,130	4995
6	90,9	9,1	400	52,5	0,130	4265
7	83,3	16,7	380	42,8	0,080	4612
8	71,4	28,6	370	20,3	0,020	4020
9	0	100	350	42,3	0,007	3299

При содержании НП молибдена в смеси менее 30 мас. % термограмма имеет вид, близкий к термограмме НП алюминия: наблюдается один узкий экзотермический экстремум окисления алюминия, сопровождающийся интенсивным окислением с большим тепловыделением и значительным приростом массы (до 4995 Дж/г и 63,8 %, соответственно, для НП алюминия).

В целом, параметры активности смесей изменялись немонотонно: максимальная скорость окисления (v_{max} , мас. %/с) уменьшалась с увеличением содержания НП молибдена. При нагревании до 1000 °С степень окисленности (α , %) смесей НП ниже, чем НП алюминия без добавок и минимальна (20,3 %) для образца 3. Что касается величины удельного теплового эффекта (ΔH , Дж/г), то для смесей он меньше, чем для НП алюминия без добавок: в целом ΔH с увеличением содержания добавки НП молибдена уменьшается. С увеличением содержания НП молибдена в смеси температура начала окисления снижается от 450 °С (НП алюминия) до 370 °С (НП молибдена).

Параметры химической активности НП вольфрама и его смесей с НП алюминия. Согласно ДТА исходных порошков и их смесей и расчетам параметров активности образцов приведены в табл. 3.

Таблица 3. Состав исследуемых смесей НП алюминия и вольфрама и параметры их химической активности

№ обр.	Состав образца, мас. %		$t_{н.о.}$, °С	α , %	v_{max} , мас. %/с	ΔH , Дж/г
	Al	W				
1	100	0	400	45,9	0,10	4995
10	90,9	9,1	380	50,3	0,10	5794
11	83,3	16,7	380	58,5	0,41	6993
12	71,4	28,6	380	56,2	0,05	6593
13	0	100	370	24,1	0,03	3197

Температура начала окисления ($t_{н.о.}$) НП алюминия составляла 400 °С, а НП вольфрама – 320 °С. С ростом содержания НП вольфрама в смесях $t_{н.о.}$ не изменялась (табл. 3). Для смеси НП вольфрама и алюминия, содержащей 16,7 мас. % НП вольфрама, три параметра активности из четырех в несколько раз выше, чем для других составов. При нагревании в воздухе вначале окисление НП протекает относительно медленно, а затем, с увеличением количества выделяющегося тепла, процесс окисления переходит в режим теплового взрыва.

Электрохимические характеристики нанопорошков металлов

Изучение микро- и наноразмерных структур с использованием электрохимических методов, а также размерно-зависимых эффектов в системах и процессах с участием малых частиц является интенсивно развивающимся направлением в электрохимии. В этом плане интерес представляет изучение особенностей реакционной способности НП металлов, полученных разными методами, а также динамики изменения свойств порошков при их хранении [6]. Необходимо отметить, что высокодисперсные металлосодержащие порошки как гетерогенные системы, свойства которых определяются как размерными факторами, так и состоянием поверхности частиц, являются относительно новым объектом, их поведение в среде растворов с применением электрохимических методов систематически не изучено.

Поверхность частиц металлов (в том числе и благородных), помещенных в среду водного раствора, всегда покрыта тонким слоем адсорбированных (хемисорбированных) молекул и ионов, обуславливающих электрохимическую активность частиц при их контакте с поверхностью электродов. Более того, технологии получения наночастиц металлов предусматривают их пассивирование путем нанесения тонких защитных покрытий, чаще всего – оксидных, предотвращающих быстрое окисление и спекание частиц. Эти покрытия также обладают электрохимической активностью, что позволяет охарактеризовать дисперсные системы с участием нанопорошков металлов при помощи электрохимических методов.

Одним из перспективных направлений является применение метода циклической вольтамперометрии, позволяющего исследовать процессы восстановления (окисления – в случае анодного процесса с участием низших оксидов) оксидной оболочки металлических частиц [7]. Электродный процесс при этом характеризуется наличием на вольтамперных зависимостях максимумов необратимого тока. На рис. 3 приведена циклическая вольтамперная кривая, зарегистрированная при использовании стационарной ртутной капли в деаэрированной суспензии НП меди в растворе NaOH. Значение потенциала максимума E_{max} катодного тока для суспензий НП зависит прежде всего от природы и состояния поверхностного слоя частиц, дисперсности порошков, а также от природы и концентрации электролита.

Изменение условий проведения эксперимента (интервала и скорости развертки потенциала, времени накопления, состава и концентрации раствора, обработки системы ультразвуком, температуры и др.) приводит к изменению числа и формы максимумов тока на вольтамперограммах, что позволяет оценить интервал между контактами частиц или их агломератов с поверхностью электрода, стабильность поверхностного оксидного слоя в данной среде, относительное содержание окисленной фазы в НП, особенности распределения частиц по размерам в различных образцах НП.

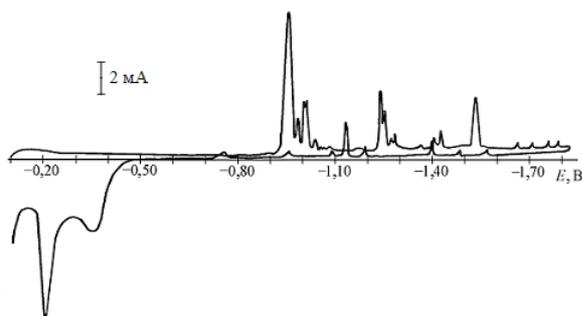


Рис. 3. Циклическая вольтамперограмма суспензии 10 мг НП меди в 10 мл деаэрированного 0,1 М NaOH (рабочий электрод – Hg-капля, электрод сравнения – нас. х.с.э., 100 мВ/с)

В табл. 4 приведены значения E_{max} для суспензий НП меди, полученных в условиях электрического взрыва проводников (напряжение взрыва приведено в обозначении образца), при различных условиях регистрации вольтамперограмм.

Анализ полученных данных показывает, что в характере изменения значений E_{max} в зависимости от условий регистрации вольтамперных зависимостей наблюдаются определенные закономерности. В щелочном фоновом электролите значения E_{max} близки и практически не зависят от содержания НП в суспензии в отличие от суспензий на фоне NaClO₄. Величина катодного тока i_{max} при возрастании содержания НП в суспензии в среде NaOH изменяется в среднем от 0,8 до 100 мкА. В растворе NaClO₄ значения i_{max} в среднем в два раза меньше, чем в щелочной среде. Наблюдаемые закономер-

ности согласуются с особенностями фазового состава поверхностного оксидного слоя данных образцов, с их дисперсностью, степенью агломерированности. Интересным является тот факт, что уменьшение размеров частиц дисперсной фазы приводит к сглаживанию вольтамперных кривых и приближению формы максимумов тока к таковым для истинных растворов [7].

Таблица 4. Потенциалы ($-E_{max}$, мВ) максимума катодного тока частиц НП меди на стационарной ртутной капле (нас. х.с.э., 100 мВ/с, деаэрирование азотом)

Параметр	Образец НП			
	Cu-18	Cu-30	Cu-18	Cu-30
	$-E_{max}$, мВ			
	0,1 М NaClO ₄		0,1 М NaOH	
Содержание НП в 10 мл суспензии, мг:				
10	770	830	830	835
30	780	825	830	830
50	780	825	830	825
Обработка суспензии ультразвуком (5 мин)	900	1050	850	1050
Перемешивание суспензии	765	855	840	840

Для НП ряда металлов (Ni, Mo, W) выраженного максимума катодного тока, как в случае с НП меди, на вольтамперных кривых не наблюдается. Осцилляции тока контактной природы здесь накладываются на процесс выделения водорода. Применение разных режимов регистрации вольтамперограмм позволило разграничить особенности электрохимического поведения частиц НП нанометрового и микрометрового диапазона.

Рассмотренное выше поведение суспензий наблюдается в случае низкой скорости химического взаимодействия оксидного слоя частиц НП с фоновым электролитом. При длительном времени контакта частиц НП с раствором, а также в присутствии в растворе специфически адсорбирующихся ионов электрохимическое поведение суспензий изменяется. Детальное исследование влияния этих условий позволило установить факторы, обуславливающие устойчивость наночастиц в среде различных электролитов.

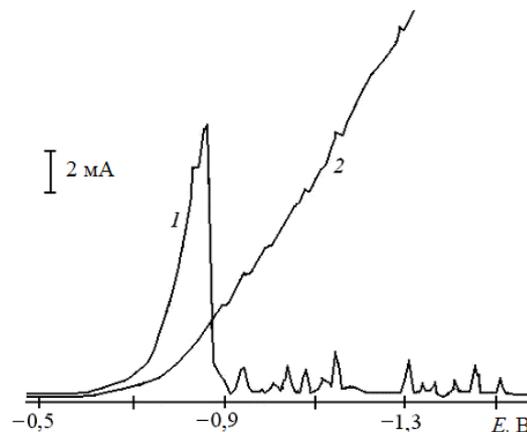


Рис. 4. Катодные вольтамперограммы суспензий НП Cu на фоне KCl: 1) 0,1 М; 2) 0,001 М (рабочий электрод – Hg-капля, 100 мВ/с, нас. х.с.э., деаэрирование азотом)

На рис. 4 приведены катодные вольтамперные кривые суспензий НП меди в растворах KCl различных концентраций. Для раствора 0,1 М KCl на вольтамперограмме присутствует один главный максимум катодного тока, обусловленный восстановлением оксидного слоя частиц Cu мелкой фракции, а также ряд малых максимумов в области отрицательных потенциалов, которые отображают контакты относительно крупных частиц меди с поверхностью электрода. Аналогичное поведение суспензий НП Cu наблюдается в децимолярных растворах NaClO₄ и кривая NaOH. В миллимолярном растворе KCl (рис. 4, кривая 2) картина качественно меняется – катодный ток при $E < -0,7$ В монотонно возрастает за счет непрерывного восстановления оксидного слоя частиц, контактирующих с поверхностью электрода.

Такое различие можно объяснить изменением структуры и толщины двойного электрического слоя электрода за счет изменения концентрации фонового электролита, а также значительным изменением состояния поверхности частиц НП. Наблюдаемое изменение электрохимического поведения суспензий, связанное с изменением состояния поверхностного слоя частиц дисперсной фазы, можно объяснить на основе расчетов активности конденсированных продуктов взаимодействия оксидов меди CuO и Cu₂O с растворами, содержащими Cl-ионы (рис. 5).

Из рис. 5 видно, что в миллимолярном растворе хлорида основной равновесной конденсированной фазой на поверхности частиц НП Cu в нейтральной среде является Cu(OH)₂, содержание фаз малорастворимого основного хлорида Cu (II) и хлорида Cu (I) на ~2 порядка меньше. В децимолярном растворе содержание малорастворимых хлоридов в поверхностном слое частиц увеличивается и превышает содержание гидроксидов Cu (II). Кроме того, при возрастании концентрации Cl-ионов происходит изменение заряда поверхности частиц за счет значительного возрастания активности ионов CuCl₂⁻ и CuCl₃²⁻ (рис. 5), образующихся при взаимодействии оксидной оболочки с раствором.

Таким образом, применение электрохимических методов позволяет получить ценную информацию о фазовом составе поверхностного слоя частиц НП, характере их взаимодействия с компонентами растворов, дать сравнительную оценку дисперсности НП, склонности к агломерированию, стабильности поверхностного слоя и его состояния в растворах различного состава.

Термодинамические характеристики нанопорошков металлов

Электровзрывные нанопорошки, прошедшие пассивирование в мягких условиях отличаются от нанопорошков, полученных с помощью других методов, повышенной устойчивостью к окислению при обычных температурах (15...30 °С). Диспергирование твердых тел в массивном состоянии приводит к увеличению энергии поверхности (E_s) и энергии объема (E_v) за счет повышения концентрации дефектов. Анализ зависимости E_s дисперсных систем от диаметра сферических частиц показал, что принципиальным является достижение E_s величины теплоты плавления ($\Delta H_{пл}$). Если предположить, что характеристики металлов с уменьшением диаметра частиц изменяются монотонно, и структурно-энергетическое состояние металла в частице не сильно отличается от состояния металла в массивном состоянии, то при $E_s \approx \Delta H_{пл}$, металл в частице должен перейти в жидкое состояние.

Уменьшение числа структурных единиц в частице приводит к влиянию поверхности на объем. Теоретически, объем частицы неокисленного металла претерпевает растягивающее действие поверхности и понижение рентгеновской плотности. Реально, практически все металлы покрыты оксидно-гидроксидной оболочкой, и тогда действие поверхности обуславливается соотношением удельных объемов металла и оксида (критерий Бедворта-Пиллинга). Повышение кривизны поверхности увеличивает амплитуду колебаний атомов на поверхности частиц, что приводит к понижению температуры спекания: частицы диаметром менее 10...30 нм спекаются при температурах ниже комнатной.

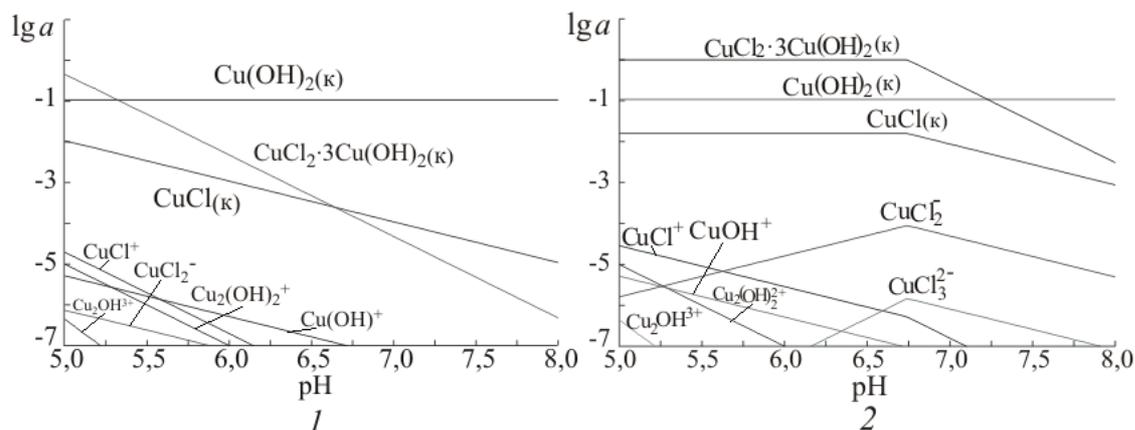


Рис. 5. Расчетные зависимости равновесной активности продуктов взаимодействия смеси CuO+Cu₂O ($I_{a_{CuO}}=I_{a_{Cu_2O}}=0$, $t=25$ °С) с деаэрированным раствором: 1) 0,001 М Cl⁻ ($I=0,001$ М); 2) 0,1 М Cl⁻ ($I=0,1$ М)

За редким исключением, частицы металлов в воздухе окисляются. В системе «металл-оксид» металлическая составляющая наночастицы всегда имеет положительный заряд. Полная энергия зарядовой структуры двойного электрического слоя наночастицы металла определяется как сумма:

$$E = E_1 + E_2 + E_3 + E_4,$$

где $E_1 = CU^2/2$, C – ёмкость сферического конденсатора; U – напряжение; E_2 – энергия рекомбинации катионов и электронов $M^+ + e$; E_3 – энергия сродства к электрону $M + e$; E_4 – энергия кристаллизации аморфных фаз.

Оценка энергетики зарядовых структур возможна и по величине окислительно-восстановительного потенциала, характерного для наночастиц по сравнению с таковым для массивного металла:

$$\Delta G = -nFE,$$

где ΔG – изменение изобарно-изотермического потенциала, n – число электронов, участвующих в электрохимическом процессе, F – число Фарадея, E – электрохимический потенциал. В то же время:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Без учета энтропийного фактора:

$$\Delta H \approx \Delta G, \Delta H = -nFE.$$

Так, при смещении потенциала на 0,6 В запаянная энергия двойного электрического слоя должна составлять 57,9 кДж/моль для одноэлектронного процесса. Необходимо отметить, что методики экспериментального определения термодина-

мических функций наночастиц и нанопорошков к настоящему времени не разработаны.

Выводы

1. Для объективной оценки свойств и характеристик нанопорошков металлов необходима разработка комплекса методов анализа, позволяющих определить наиболее значимые параметры системы «нанопорошок металла – газ»: фазовый и химический состав, параметры химической активности, окислительно-восстановительные потенциалы, энтальпию образования нанопорошков.
2. В качестве параметров реакционной способности нанопорошков металлов предложены параметры химической активности: температура начала окисления при нагревании в воздухе, максимальная скорость окисления, степень окисленности и тепловой эффект окисления нанопорошка.
3. Для оценки термодинамического состояния перспективным является исследование электрохимических характеристик дисперсных систем, содержащих наночастицы металлов, в частности, интегральным параметром является смещение потенциала окисления в область отрицательных значений. Это фактор повышения реакционной способности при переходе твердых веществ в наносостояние.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 08-08-12077-офи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильин А.П., Громов А.А. Горение алюминия и бора в сверхтонком состоянии. – Томск: Изд-во ТГУ, 2002. – 155 с.
2. Морохов И.Д., Трусов Л.И., Чижик С.П. Ультрадисперсные металлические среды. – М.: Атомиздат, 1977. – 264 с.
3. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Химия, 1989. – 464 с.
4. Gleiter H. Nanocrystalline materials // Progress in Materials Science. – 1989. – V. 33. – № 4. – P. 223–315.
5. Ильин А.П., Яблуневский Г.В., Громов А.А. Об активности порошков алюминия // Физика горения и взрыва. – 2001. – Т. 37. – № 4. – С. 58–62.
6. Коршунов А.В., Ильин А.П. Электрохимическое поведение электровзрывных ультрадисперсных порошков меди // Физика и химия обработки материалов. – 2007. – № 3. – С. 70–76.
7. Korshunov A., Heyrovsky M., Bakardjieva S., Brabec L. Electrolytic processes in various degrees of dispersions // Langmuir. – 2007. – V. 23. – № 3. – P. 1523–1528.

Поступила 27.03.2009 г.