

УДК 621.762

Н.Ф. Кущевська⁽¹⁾, професор, д.т.н.

В.В. Малишев^(1,2), професор, д.т.н.

Д.Б. Шахнін^(1,2), науковий співробітник, к.х.н.

І.М. Астрелін⁽³⁾, професор, д.т.н.

Д.-М.Я. Брускова⁽¹⁾, доцент, к.х.н.

Л.Т.М. Хионг⁽⁴⁾, к.х.н.

СТВОРЕННЯ НАНОКОМПОЗИТІВ ФЕРОМАГНЕТИКІВ РІЗНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

I. ХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТІВ Fe-Co-Ni ТЕХНІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

⁽¹⁾ Відкритий міжнародний університет розвитку людини «Україна», м. Київ,

⁽²⁾ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАНУ, м. Київ,

⁽³⁾ Національний технічний університет України «КПІ», м. Київ,

⁽⁴⁾ Інститут хімії природних сполук ВАН і Т, м. Ханой, В'єтнам

Експериментально розробтан и предложен метод синтеза ферромагнитных наночастиц с заданными свойствами и структурой путем химического осаждения солей металлов с последующим их восстановлением. Установлена связь между концентрацией компонентов в реакционной смеси, введением добавок, температурой и вязкостью среды, размерами и свойствами получаемых солей металлов, которые, в свою очередь, определяют свойства ферромагнитных Fe-Ni-Co материалов. Определены оптимальные условия проведения эксперимента.

Ключевые слова: наноккомпозиты, ферромагнетики, наночастицы, синтез, цитраты, аскорбаты, модификатор, термовосстановление, удельная поверхность

Експериментально розроблено та запропоновано метод синтезу ферромагнітних наночастинок із заданими властивостями і структурою шляхом хімічного осадження солей металів та наступним їх відновленням. Встановлено зв'язок між концентрацією компонентів у реакційній суміші, введенням додавань, температурою та в'язкістю середовища, розмірами і властивостями одержаних солей металів, які, в свою чергу, визначають властивості ферромагнітних Fe-Ni-Co матеріалів. Визначено оптимальні умови проведення експерименту.

Ключові слова: наноккомпозити, ферромагнетики, наночасти, синтез, цитрати, аскорбати, модифікатор, термовідновлення, питома поверхня

There are experimentally worked out and offered the method of synthesis for ferromagnetic nanoflokes with the given properties and structure by force of the chemical deposition of salts for metals with next their postproduction. Connection between the concentration of components in reactionary mixture, by introduction of additions, temperature and viscosity of environment, sizes and properties of the got salts of metals which, in turn, determine properties of ferromagnetic Fe-Ni-Co materials is revealed. The optimal conditions of realization for experiment are certain.

Key words: nanocomposites, ferromagnetics, nanoflokes, synthesis, citrates, ascorbares, modifier, thermoreduction, specific surface

Вступ. Значний науковий і практичний інтерес має вивчення можливості синтезу наноккомпозитів Fe-Co-Ni із заданими фізико-хімічними параметрами під час їх

формування залежно від призначення та сфери застосування.

Аналіз досягнень. У літературі накопичено значний обсяг даних щодо способів одержання феромагнітних порошків [1-10]. У роботі [2] описано одержання феромагнетиків із застосуванням карбонільного процесу. При цьому одержують порошки із розмірами часток 1...10 мкм і гідрофобною поверхнею, які мають різні домішки, є корозійно не стійкими та потребують спеціальних умов для їх переробки.

Порошки на основі заліза одержують різними способами [6,7], які можна поділити на дві групи: фізичні та хімічні. Фізичні способи базуються на конденсації пари металів у інертних середовищах. Хімічні методи – на одержанні феромагнітних порошків відновленням металів. При цьому слід враховувати, що швидкість протікання процесів (близина до рівноваги або сильно нерівноважні умови) суттєво впливає на властивості часток [11]. Дисперсність і розмір часток, а також їх властивості, тісно пов'язані з умовами одержання порошків. Тому підбирання способу та режиму їх одержання може призвести до створення матеріалів на їх основі із заздалегідь заданими характеристиками.

Також описано способи одержання нанорозмірних порошків підгрупи заліза шляхом вібраційного помелу й автоклавного методу [8]. Нині розробляються й інші способи одержання нанорозмірних порошків металів: плазмові, у киплячому шарі, випаровуванням пари в атмосфері інертного газу, надзвукове витікання металевої пари до вакууму, вибух під час проходження високих струмів та ін. [9,10]. Плазмохімічні способи дозволяють одержувати порошки металів із розміром часток 0,01...1,0 мкм, з яких можуть бути виготовлено вироби різної міцності, пористості та термостійкості. Спосіб дозволяє регулювати властивості порошків у широких межах, але він є технічно складним. Способи, що пов'язані з випаровуванням і конденсацією, дозволяють одержувати порошки на основі заліза з розміром часток у нанодисперсному діапазоні. Недоліком порошків є низька корозійна стійкість, тому необхідно створювати спеціальні умови під час їх використання та зберігання.

Способи, що засновано на термічному або фотохімічному розкладанні сполук металів з лігандами, є сучасними й актуальними з точки зору можливого їх подальшого застосування. Для таких способів теоретично обґрунтовано процес осадження, формування твердої фази та розкладання осадів [11,12]. Модифікаціями термохімічних способів одержання порошків є газофазний та автоклавний, які не завжди дозволяють отримувати частки необхідних розмірів. Удосконалення термохімічних способів, головним чином, повинне здійснюватися за рахунок використання не токсичних і відносно доступних сполук, до яких можна віднести координаційні сполуки металів, ацетатів, оксалатів, цитратів, аскорбатів, нітратів, карбоксилатів і форміатів. В основному одержують порошки на основі заліза за високої температури (≥ 500 °C) розкладанням відповідних сполук. Порошки, як правило, не мають комплексу необхідних властивостей для технічного використання. Дисперсність, форма та структура металевих часток заліза визначаються умовами формування початкових сполук і режимом їх термічного розкладання [13]. У описаних способах одержані частки заліза під час короткочасного контакту з повітрям швидко окислюються, втрачаючи фізико-хімічні та магнітні властивості, що потребує особливих умов зберігання (в атмосфері інертного газу або вакуумі).

Способи хімічного осадження з розчинів описано у роботах [14,15]. Такі способи засновано на хімічних реакціях, що призводять до співосадження заліза з іншими компонентами у формі солей або гідроксидів. Однорідність осадів, які утворюються під час змішування компонентів реакції, залежить від розчинності та швидкості кристалізації окремих компонентів. Наступне термічне розкладання дозволяє, з мінімальним порушенням високої хімічної однорідності, одержувати мілкодисперсні час-

тки оксидів металів і металеві системи [15,16]. Під час формування осадів хімічний спосіб включає ряд хімічних реакцій з урахуванням констант стійкості, констант дисоціації компонентів, рН середовища та класу чистоти реактивів.

Пошук ефективних прийомів управління процесами утворення зародків кристалів і їх зростання, зокрема, дисперсністю, з метою одержання порошків заліза та сполук на його основі з певними властивостями, спричинив використання нетрадиційних способів дії: фотохімічне опромінення, ультразвук, магнітне та гравітаційне поле, активування домішками та ін. [17,18]. Незважаючи на значну кількість різноманітних способів одержання феромагнітних порошків кожен з них має переваги та недоліки. Головний недолік одержаних порошків – їх пірофорність і корозійна нестійкість.

Під час аналізу різних способів одержання металевих магнітних порошків встановлено, що вони не дозволяють виявити закономірність формування початкових нанодисперсних часток металів і забезпечити одержання нанорозмірних феромагнітних порошків у стабільному хімічно інертному стані. Не встановлено також взаємозв'язок структури часток, що утворюються, та їх властивостей з процесами відновлення.

Постановка завдання. Дана робота є продовженням циклу робіт з дослідження хімічного способу формування оксалатів, цитратів і аскорбатів металів та їх наступного відновлення, що дозволяє управляти рядом властивостей, зокрема, феромагнітних матеріалів, та є перспективним для реалізації цілої низки практичних запитань.

Нами запропоновано спосіб одержання нанодисперсних порошків феромагнетиків, який базується на фізико-хімічному принципі синтезу наноконпозиційних порошків на основі металів шляхом хімічного осадження солей металів, зокрема оксалатів, цитратів та аскорбатів із наступним їх відновленням. При цьому, на стадії одержання осаду суміші солей металів у нанодисперсному стані, до розчину суміші початкових солей металів перед додаванням реагенту-осаджувача вводять сполуки, які знижують розчинність солей металів і на наступних стадіях їх відновлення та вивантаження забезпечують утворення нанорозмірних феромагнітних порошків із заданими властивостями та дисперсністю, а також їх захист від займання й корозії.

Матеріали та методика експерименту. Початковими речовинами для одержання солей металів служили сульфати заліза ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$), кобальту ($CoSO_4$), нікелю ($NiSO_4$), лимонна ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) та аскорбінова ($C_6H_8O_6 \cdot H_2O$) кислоти. Розчини готували на дистильованій воді. Для підвищення седиментаційної стійкості колоїдних розчинів, які містять дрібну суспензію кристалів, що формуються, використовували вуглеводи (моносахарид $H_2C_{12}O_6$, дисахарид $C_{12}H_{22}O_{11}$ або полісахариди $(C_6H_{10}O_5)_n$ (щільність розчину доводили до значення $1,6 \text{ г/см}^3$ за їх концентрації $170 \dots 200 \text{ г/л}$).

Для визначення розмірів часток використовували електронну мікроскопію [19]. Значення питомої поверхні порошків визначали за методикою роботи [20].

До реакційного середовища також вводили одноатомний (C_2H_5OH), двоатомний ($ОНСН_2СН_2ОН$), триатомний ($ОНСН_2СН(ОН)СН_2ОН$) або поліатомні (загальної формули $[СН_2СН(ОН)СН_2СН(ОН)СН_2]_n$) спирти. Присутність у розчині спиртів призводить до утворення комплексних сполук, стійкість яких залежить від кількості $ОН$ -груп у молекулі спирту.

Результати та їх обговорення. Особливість формування наночасток солей металів пов'язана із значними силами зчеплення між атомами металів, обумовленими структурою їх кристалічної решітки. Часто процеси співосадження супроводжуються з'єднанням часток, що утворилися, у більші агломерати, внаслідок чого важливо під час їх формування створити умови, що максимально оберігають такі частки від взаємного з'єднання. Окрім того, на процес формування часток солей металів впливає агрегатний стан і хімічна природа дисперсійного середовища, а також індивідуа-

льні властивості металів. Специфічна особливість гетерогенних дисперсних систем (тверде-рідина) полягає у тому, що, внаслідок сильно розвиненої поверхні розділу фаз, контактні взаємодії у таких системах вирішального значення набувають порівняно із зовнішніми силовими діями [11-15].

Важливою перевагою хімічного способу є те, що моделювання властивостей і структури солей металів здійснюється шляхом науково обґрунтованого підбирання відповідних початкових компонентів, застосуванням різних додавань, що впливають на процеси кристалізації та наступного формування металевих часток у нанодисперсному діапазоні.

Однією з важливих особливостей сучасної фізико-хімії дисперсних систем є можливість управління процесами утворення структури та властивостями дисперсної системи на початковому етапі їх формування. Процес формування, зокрема, цитратів із водно-органічних розчинів протікає у дві стадії: створення в розчині кристалізаційних центрів у вигляді комплексів або агломератів молекул і зростання кристалічних зародків [11,12]. Форма та розмір часток визначаються співвідношенням швидкості на першій і другій стадіях утворення осаду [16,17]. Під час формування цитратів (аскорбатів) хімічним способом важливими є такі умови осадження як концентрація початкових компонентів, рН розчину, порядок змішування, швидкість додавання та перемішування компонентів реакції, температура, в'язкість, наявність центрів кристалізації та ін.

Важливою умовою синтезу служить прискорення доставляння іонів металів до поверхні кристалів солей металів, що формуються. Процес кристалізації виконували за постійним перемішуванням компонентів. Швидкість перемішування та доливання розчинів є однією з найважливіших операцій, оскільки на цій стадії формується власне структура часток [14-16]. Використання безперервного процесу осадження за сталим режимом дозволяє забезпечити постійність усіх фізико-хімічних і технологічних умов цього процесу.

Швидкість перемішування суміші також впливає на величину кристалів осаду та під час її зростання від 40 до 500 хв.⁻¹ розмір кристалів збільшується від 0,005 до 1,2 мкм (табл. 1).

Таблиця 1 – Вплив швидкості перемішування розчину на розмір часток солей металів

Швидкість перемішування розчину, хвил. ⁻¹	Розмір часток, мкм	
	цитрат заліза	цитрат Fe-Co-Ni
20	0,03...0,05	0,02...0,04
40	0,03...0,05	0,03...0,05
60	0,06...0,10	0,20...0,40
100	0,25...0,45	0,60...0,80
300	0,80...1,00	1,00...1,30
400	2,00...2,20	2,20...2,50

Очевидно, із збільшенням швидкості перемішування більшою мірою здійснюється розчинення дрібних кристалів або їх перенесення до поверхні більших кристалів з наступним утворенням агломератів. Швидкість перемішування розчинів була вибрана експериментальним шляхом, виходячи з необхідного розміру кристалів.

В процесі кристалізації швидко введення розчинів компонентів реакції сприяє утворенню більших часток. Так, за підвищенням швидкості введення кислот від 10 до 100 мл/с, величина кристалів збільшується від 0,05 до 2,0 мкм (табл. 2).

Оптимальною швидкістю введення свіжого розчину до системи є 10...20 мл/с. Оскільки дисперсність осаду визначається співвідношенням між швидкістю створен-

ня зародків і швидкістю їх зростання, то можна припустити, що за вибраних умов осадження підвищення швидкості введення свіжого розчину більшою мірою сприяє зростанню кристалів солей і в меншій мірі – утворенню зародків.

Таблиця 2 – Вплив швидкості доливання лимонної кислоти на розмір часток солей металів

Швидкість доливання кислоти, мл/с	Розмір часток, мкм	
	цитрат заліза	цитрат <i>Fe-Co-Ni</i>
10	0,03...0,05	0,03...0,06
20	0,05...0,07	0,04...0,07
40	0,30...0,50	0,50...0,70
80	0,80...1,00	1,00...1,50
100	1,00...1,50	1,50...2,00

Солі металів утворюються у кислому середовищі, тому зниження рН розчину сприяє утворенню більших кристалів солей. Змінювання рН до 4...5 супроводжується збільшенням розміру кристалів до 1,3...3,0 мкм. Підвищення температури від 5 до 30 °С призводить до збільшення середнього розміру кристалів від 0,5 до 1,0 мкм. Температура на рівні 5...10 °С забезпечує створення кристалів величиною від 0,01 до 0,05 мкм.

Встановлено, що під час формування часток металів із заданими властивостями необхідно до реакційного середовища вводити комплексоутворювачі, зокрема, спирти. Спирти утворюють комплексні сполуки, стійкість яких зростає із збільшенням констант стійкості комплексів (залежно від наявності *ОН*-груп у вуглеводневому радикалові спирту) [16,17]. Використання спиртів дозволяє також регулювати дисперсність солей металів, і зрештою, управляти, наприклад, розмірами часток (*FeCoNi·C₆H₂O₇*)·*nH₂O* і (*FeCoNi·C₆H₂O₆*)·*nH₂O* та магнітними параметрами після їх відновлення у відповідному середовищі [18,21].

Розмір часток залежить також від пересичення розчину: за високого пересичення розчину формуються дрібніші частки.

Як один з основних компонентів, які відповідають за розміри часток під час формування солей металів у водно-органічних розчинах, запропоновано різні природні модифікатори: вуглецевмісні сполуки, зокрема, сахариди у кількості 1... 2 % від маси солей металів. У пересичених розчинах на центрах їх кристалізації створюються зародки твердої фази солей металів, і відбувається їх подальше зростання.

В'язкість розчину значною мірою визначається температурою проведення експерименту, а також додаванням інших компонентів і з її збільшенням вміст твердої фази наближається до рівноважного стану. Швидкість кристалізації є пропорційною абсолютній температурі: чим нижче кінцева температура у розчині, що містить модифікатори, тим більш дисперсним є осад. Тому, солі металів формують за мірою пересичення 1,5...1,6 і температурою 5...10 °С, що дозволяє одержувати осад у нанодисперсному діапазоні.

Паралельно з пересичених розчинів на гранях зародків модифікаторів під час введення реагенту-осаджувача лимонної (аскорбінової) кислоти утворюються їх солі *Fe-Co-Ni* ($S_{num} = 1,45 \text{ м}^2/\text{г}$), які утримуються у зваженому стані.

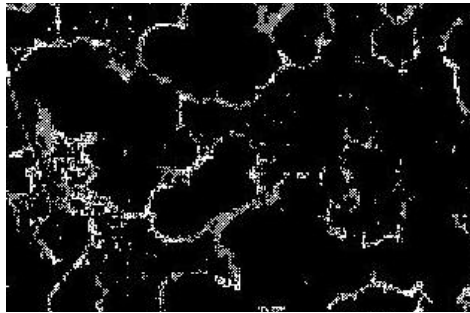
Проведені дослідження показали, що солі металів можна одержувати і за відсутності вуглеводів, але у такому разі зменшується дисперсність осадів і збільшується їх схильність до утворення агломератів. Питома поверхня солей металів при цьому була на рівні 0,98...1,26 м²/г.

Значення питомої поверхні порошків солей металів, що подано у табл. 3, характеризують їх дисперсність.

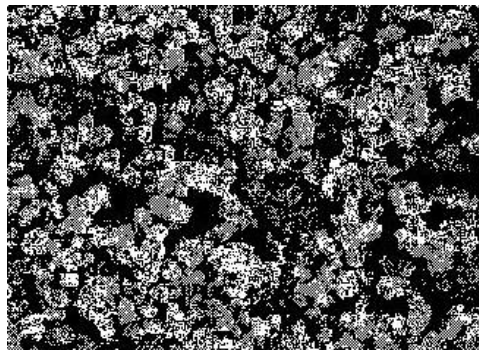
Таблиця 3 – Значення питомої поверхні та розміру часток цитратів Fe-Co-Ni

Порошок	Питома поверхня $S_{\text{пит}}$, м ² /г	Розмір часток, мкм, розрахований з величин питомої поверхні
Fe (з вуглецем)	0,94...1,10	0,01...0,03
Fe (без вуглецю)	0,82...0,79	0,05...0,07
Fe-Co-Ni (з вуглецем)	1,45...1,52	0,02...0,03
Fe-Co-Ni (без вуглецю)	0,98...1,26	0,02...0,05

Під час спільного осадження солей заліза, кобальту та нікелю за оптимальних умов у присутності, наприклад лимонної кислоти, відбувається утворення змішаних солей $(\text{FeCoNiC}_6\text{H}_2\text{O}_7)_n \cdot \text{H}_2\text{O}$ [18,21].



a

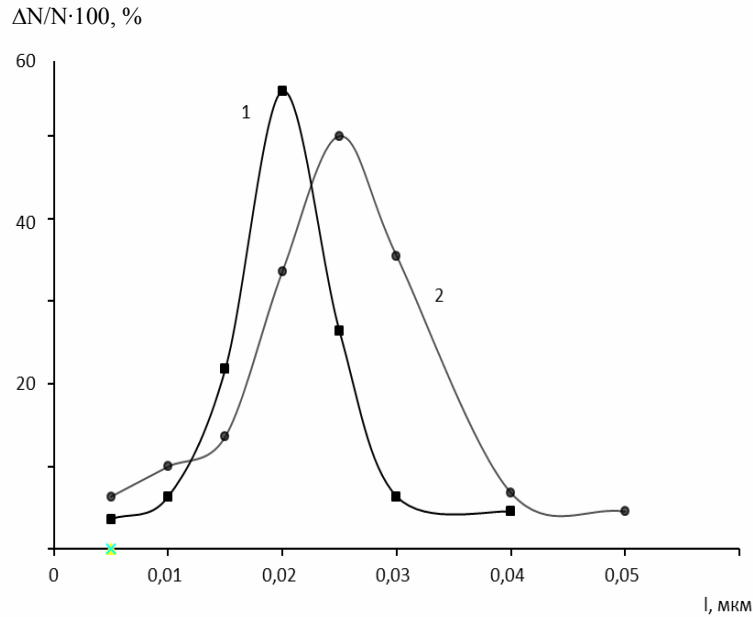


б

Рисунок 1 – Електронно-мікроскопічні знімки часток заліза (а) та цитратів Fe-Co-Ni (б), x 40000

Електронно-мікроскопічні знімки часток цитратів заліза та змішаних цитратів заліза, кобальту й нікелю, як приклад, подано на рис. 1,а і 1,б відповідно, з яких видно створення «конгломератів» округлих часток. На підставі експериментальних досліджень побудовано також криві розподілу таких часток за розмірами (рис. 2).

Видно, що середній розмір часток знаходиться у нанодисперсному діапазоні від 0,01 до 0,03 мкм. На кривих спостерігається по одному максимуму інтенсивності від 50 до 55 %. Наявність таких значень максимуму на кривих для часток цитрату заліза (крива 1) та змішаних цитратів (крива 2) свідчить про високу міру дисперсності одержаних порошків. Для змішаних цитратів форма часток має більш згладжену округлу поверхню (рис. 1,б). Очевидно, це пояснюється тим, що додавання кобальту та нікелю, будучи поверхнево-активними за відношенням до заліза, у деякій мірі, можуть знижувати його поверхневе натягнення.



1 - заліза, 2 - заліза-кобальту-нікелю
Рисунок 2 – Криві розподілу за розмірами часток цитратів металів

Висновки. Виконано аналіз численних синтезів для солей металів у нанодисперсному стані з наступним одержанням нанопорошків феромагнетиків. Показано, що не існує методу синтезу, який би відповідав комплексу фізико-хімічних властивостей, що реалізуються одночасно.

На підставі проведених досліджень розроблено й обґрунтовано фізико-хімічні умови синтезу солей металів, що забезпечують оптимальний комплекс характеристик протягом усього процесу від співосадження солей металів до їх відновлення та встановлено їх зв'язок із дисперсністю: оптимальні концентрації компонентів у реакційній суміші й оптимальні умови проведення експерименту; введення додавань; температура та в'язкість суміші, що забезпечує одержання солей металів у нанодисперсному діапазоні.

Такі параметри дозволяють після термовідновлення солей металів одержувати непірофорні, нанорозмірні композиційні порошки феромагнетиків у стабільному хімічно інертному стані із заданими властивостями.

Застосування хімічного методу під час формування початкових солей металів після їх відновлення призводить до утворення на поверхні часток порошків феромагнетиків захисних плівок, що є важливою умовою відносної стабільності нанопорошків від окислення. Полярний характер їх поверхні дозволяє використовувати такі порошки феромагнетиків для одержання на їх основі цілого ряду наноматеріалів функціонального призначення.

Робота була частково профінансованою у рамках програми українсько-в'єтнамської співпраці (проект № М/39-2013).

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Федорченко, И. М. Порошковая металлургия. Материалы, технологии, свойства, области применения [Текст] / И. М. Федорченко, И. И. Францевич, И. Д. Радомысельский и др. – Киев : Наукова думка, 1985. – 624 с. – Библиогр. : с. 590-621.
2. Джонс, В. Д. Производство металлических порошков [Текст] / В. Д. Джонс : пер. с англ. – М. : Мир, 1974. – 224 с. – Библиогр. : с. 8, 207-223.

3. Актуальные проблемы порошковой металлургии [Текст] / *О. В. Роман, В. С. Аруначалам, И. М. Федорченко и др.* – М. : Металлургия, 1990. – 231 с. – Библиография в конце каждого раздела. – ISBN 5-229-00358-8.
4. *Краснокутский, Ю. И.* Получение тугоплавких соединений в плазме [Текст] / *Ю. И. Краснокутский, В. Г. Верещак.* – Киев : Вища школа, 1987. – 198 с. – Библиогр. : с. 187-196.
5. *Денисенко, Э. Т.* Дисперсные кристаллические порошки [Текст] / *Э. Т. Денисенко, О. П. Кулик, Т. В. Еремина* // Порошковая металлургия. – 1983. – № 4. – С. 4-25.
6. *Weqner, K.* Design of metal nanoparticle synthesis de vapor flow condensation [Text] / *K. Weqner, B. Walker* // Chemical Engineering Science. – 2002. – Vol. 57, No 10. – P. 1753-1762.
7. *Богуславский, Л. И.* Методы получения наночастиц и их размерно-чувствительные физические параметры [Текст] / *Л. И. Богуславский* // Вестник МИТХТ. – 2010. – Т. 5, № 5. – С. 3-15.
8. *Arbain, R.* Preparation of iron oxide nanoparticles by mechanical milling [Text] / *R. Arbain, M. Othman* // Minerals Engineering. – 2011. – Vol. 24, No 1. – P. 1-9.
9. *Marcinek, M.* Microwave plasma chemical vapor deposition of nanocomposite [Text] / *M. Marcinek, L. J. Hardwick* // Journal of Power Sources. – 2007. – Vol. 173, No 2. – P. 965-972.
10. *Semaltionosa, N. G.* Nanoparticles by Laser Ablation [Text] / *N. G. Semaltionosa* // Critical Reviews in Solid State and Materials Science. – 2010. – Vol. 35, No 2. – P. 105-124.
11. *Дельмон, Б.* Кинетика гетерогенных реакций [Текст] / *Б. Дельмон* : пер. с франц. ; под ред. *В. В. Болдырева.* – М. : Мир, 1972. – 552 с. – Библиогр. : с. 546.
12. *Фольмер, М.* Кинетика образования новой фазы / *М. Фольмер.* – М. : Мир, 1986. – 208 с. – Библиогр. : с. 198-201.
13. *Крестов, Г. А.* Термодинамика ионных процессов в растворах [Текст] / *Г. А. Крестов.* – 2 изд. – Л. : Химия, 1984. – 272 с. – Библиогр. : с. 265-272.
14. *Сергеев, Г. Д.* Нанохимия [Текст] / *Г. Д. Сергеев.* – М. : МГУ, 2007. – 336 с. – Библиогр. : с. 307-331. – ISBN 978-5-98227-288-1.
15. *Шпак, А. П.* Магнетизм аморфних та нанокристалічних систем [Текст] / *А. П. Шпак, Ю. А. Куницький, М. І. Захаренко.* – Київ : Академперіодика, 2003. – 208 с. – Бібліогр. : с. 198-205. – ISBN 966-8002-58-X.
16. *Крестов, Г. А.* Современные проблемы химии растворов [Текст] / *Г. А. Крестов, В. И. Виноградов, Ю. М. Кесслер.* – М. : Наука, 1986. – 264 с. – Библиогр. : с. 255-259.
17. *Крестов, Г. А.* Проблемы химии растворов: ионная сольватация [Текст] / *Г. А. Крестов, Н. Н. Новоселов, И. С. Перельгин.* – М. : Наука, 1987. – 320 с. – Библиография в конце каждого раздела.
18. *Най, Дж.* Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц [Текст] : пер. с англ. – М. : Иностранная литература, 1960. – 385 с. – Библиогр. : с. 376-379.
19. А. с. 1033904 СССР, МПК МПК G 01 N 1/28. Способ приготовления препаратов ферромагнитных веществ электронной микроскопией и устройства для его осуществления [Текст] *Дудченко А. К., Кузема А. С. (СССР).* – 3432385/18-21 ; заявл. 04.05.82; опубл. 10.07.83, Бюл. № 29.
20. Порошки металлические. Катализаторы и носители. Определение удельной поверхности. ГОСТ 23401. – 90 (СТ СЭВ 9746-890). – М. : Изд-во стандартов, 1991.
21. *Гиллебранд, Д. Ф.* Практическое руководство по неорганическому синтезу [Текст] / *Д. Ф. Гиллебранд.* – М. : Химия, 1966. – 1111 с. – Библиография внизу страниц.

Стаття надійшла до редакції 28.12.2013 р.
Рецензент, проф. О. П. Крупа