

Получение и свойства композиционных материалов на основе ренийсодержащих наночастиц и микрогранул политетрафторэтилена

Н. А. Таратанов, Г. Ю. Юрков, Ю. А. Кожшаров, В. М. Бузник

Методом термического разложения металлсодержащих соединений получен наноматериал, представляющий собой ренийсодержащие наночастицы, стабилизированные на поверхности микрогранул политетрафторэтилена (ПТФЭ). Полученные композиции были изучены методами: просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгенофазового анализа (РФА), электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), методом дифференциального термического анализа и термогравиметрического анализа (ДТА/ТГА). Установлено, что средний размер Re-содержащих наночастиц находится в диапазоне 5 – 30 нм и зависит от типа исходного металлсодержащего соединения. Наночастицы имеют сложный состав, включающий несколько компонентов: Re, ReO₂ и Re₂O₇.

Ключевые слова: наночастицы, рений, микрогранулы, политетрафторэтилен, композиционные наноматериалы

By using method of thermodestruction of the metallcontaining compounds is obtained of nanomaterials, including of rheniumcontaining nanoparticles, stabilized on a surface of microgranules polytetrafluoroethylene (PTFE). The obtained compositions was characterised by methods (TEM), X-ray diffraction (XRD), electronic paramagnetic resonance (EPR), differential thermal analysis and thermogravimetric analysis (DTA/TGA). The average size Re-containing nanoparticles is in a range from 5 nanometers to 30 nanometers and depends from initial metallcontaining compounds. Nanoparticles have complex structure and consist of several components: Re, ReO₂ и Re₂O₇.

Keywords: nanoparticles, rhenium, microgranules, polytetrafluoroethylene, composite nanomaterials.

Введение

Одна из задач нанотехнологии — разработка методов получения новых наноструктурированных материалов для применения в различных областях. Создание материалов с участием наночастиц наиболее перспективно по ряду причин. Прежде всего, это связано с разнообразием размеров, формы, особенностями состава и строения наночастиц, получаемых “химическими” (растворными) методами, что, позволяет варьировать физические свойства композитных материалов, полученных с применением наночастиц. С другой стороны нанокompозиты интересны в связи с тем, что они могут применяться в электронике [1], при создании дисплеев

[2], при решении энергетических проблем [3, 4] и других задач [5 – 7].

Соединения рения представляют интерес для электроники и электротехники, их используют в качестве катализаторов гидрирования (этилена и нефти) [8]. При этом свойства рениевых соединений могут варьироваться при переходе к наноразмерным частицам, что открывает дополнительные возможности. Цель настоящей работы — разработка метода синтеза и исследование состава композиционного наноматериала, состоящего из ренийсодержащих наночастиц, стабилизированных на поверхности микрогранул ПТФЭ. Работа интересна в плане создания новых типов катализаторов [9 – 11], оптически активных наноматериалов [11 – 13].

Экспериментальная часть

Для синтеза металлосодержащих наноразмерных частиц Re использовали следующие исходные вещества: ультрадисперсный порошок ПТФЭ торговой марки ФОРУМ® [14]; масло углеводородное (вакуумное); исходные металлосодержащие соединения (МСС) со степенью чистоты, соответствующие классу “ч.д.а.”: перренат аммония (NH_4ReO_4), декакарбонил дирения ($\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$), диметилформамид.

Использованное вакуумное масло для синтеза подвергали дополнительной очистке от примесей. Минеральное масло в делительной воронке осторожно смешивали с 1/3 по объёму раствором кислоты (серной, концентрацией 15–20 масс.%). Встряхивали несколько раз, давали отстояться; декантировали масло. С одной и той же порцией масла повторяли 2–3 операции очистки. Затем масло промывали водой и нагревали в инертной среде до температуры выше 250°C для удаления остатков воды и легколетучих компонентов. В дальнейшем использовали образцы очищенного масла, устойчивого при температуре не ниже 300°C .

Общая методика получения композиционных материалов описана в работах [15, 16]. Суспензию ПТФЭ в углеводородном масле получали следующим образом: навеску полимера помещали в коническую колбу и приливали необходимый объём очищенного масла. Для лучшего смачивания ПТФЭ маслом смесь энергично перемешивали в течение часа в токе инертного газа.

Синтез наноматериала осуществляли в 4-х-горловой колбе объёмом 250 мл из термостойкого стекла, в которую помещали полученную ранее суспензию ПТФЭ – масло. Содержимое колбы нагревали до 300°C в токе аргона при интенсивном перемешивании. Постоянство температуры поддерживали с помощью реле с контактным термометром. В ходе экспериментов необходимо достичь как можно более высокой температуры, при которой масло еще не разлагается, но происходит распад прекурсоров до образования наночастиц. В эксперименте рабочая температура составляла $300–320^\circ\text{C}$, поскольку выше этой температуры происходит плавление политетрафторэтилена и его деструкция, что нежелательно. Было обнаружено, что микрогранулы ПТФЭ вследствие их малого размера образуют кипящий слой на поверхности нагретого углеводородного масла, что использовалось для металлизации микрогранул. Схема процесса представлена на рис. 1а. В капельную воронку помещали рассчитанное количество раствора исходного МСС.

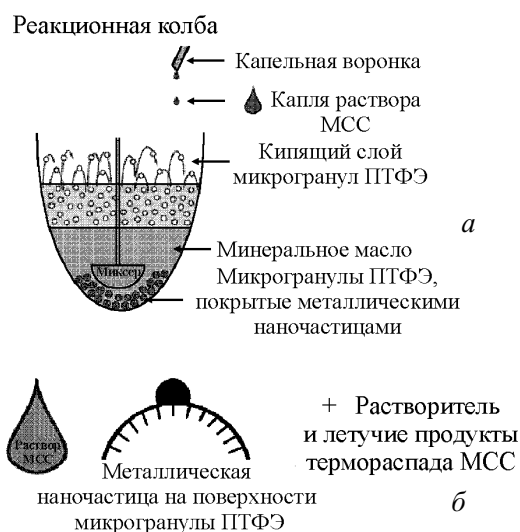


Рис. 1. Схема процесса металлизации микрогранул ПТФЭ (а); образование металлосодержащей наночастицы на поверхности микрогранулы ПТФЭ (б).

В разогретую массу по каплям при интенсивном перемешивании и подаче аргона медленно добавлялся раствор соединения металла. Новую порцию МСС добавляли только после того, как происходило терморазложение введенного МСС из предыдущей порции. Процесс был организован так, что каждая капля раствора преобразуется на микрогрануле ПТФЭ по схеме, представленной на рис. 1б. По мере накопления наночастиц на поверхности микрогранул ультрадисперсного ПТФЭ, последние смещаются в нижнюю часть кипящего слоя, а затем и в масло, выходя из зоны реакции.

Содержимое колбы продолжали перемешивать при температуре синтеза в течение 1–2 часов по окончании поступления раствора металлосодержащего прекурсора для полноты прохождения реакции. Далее отключали нагрев, при перемешивании в атмосфере аргона реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали на воронке Бюхнера. Полученную массу перенесли в аппарат Сокслетта и экстрагивали бензолом в течение нескольких часов. Конечный продукт — сухой рассыпчатый порошок, цвет которого зависит от концентрации и природы синтезированных наночастиц [15, 16]. Максимальное количество продукта, которое можно получить за один синтез не превышает 50 г.

Подбор растворителя для вышеуказанных соединений осуществляли исходя из природы металлосодержащего соединения. Полученный раствор порциями вводили в систему ПТФЭ – минеральное масло. В случае использования перрената аммония

(NH_4ReO_4) в качестве растворителя использовали воду, а в случае декакарбонила дирения ($\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$) применяли диметилформамид. Термическое разложение металлосодержащих соединений проводили при 290°C .

РФА проводили на приборе “Дрон-3” (CuK_α -излучение, $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор). Полученные дифрактограммы сравнивали с базой данных PDF2 международного комитета JCPDS от 1999 г.

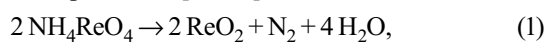
Размеры частиц определяли с помощью просвечивающей электронной микроскопии на установке “JEM-1011” фирмы JEOL, при ускоряющем напряжении 80 кВ. Предварительно образец подвергали УЗ-диспергированию в гексане, а образовавшуюся дисперсию наносили на медную сетку, покрытую углеродом.

ДТА проводили на термоанализаторе STA 409, “Netzsch”.

Спектры ЭПР регистрировали при комнатной температуре на спектрометре X-диапазона ($\nu \approx 9,2 \text{ ГГц}$) Varian E-4 в интервале магнитных полей 0–6 кЭ при амплитуде модуляции 1 Э и различных значениях мощности сверхвысокочастотного (СВЧ) поля. Масса образцов составляла 5–10 мг. Ширину линии и амплитуду определяли по методу “peak-to-peak”. Для построения кривых насыщения амплитуду нормировали на коэффициент усиления и амплитуду модуляции.

Обсуждение результатов

Ренийсодержащие образцы могут быть получены из разных исходных металлосодержащих соединений. При синтезе наночастиц необходимо выбирать такие прекурсоры и условия термораспада, чтобы получать наночастицы заданного состава. Более детально в настоящей работе были исследованы наночастицы, полученные из перрената аммония (NH_4ReO_4) и декакарбонила дирения ($\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$). Согласно литературным данным, исходные ренийсодержащие соединения должны разлагаться по реакциям [17, 18]:



Однако процесс не всегда удается осуществить, так как наряду с основным направлением термораспада может пойти образование побочных продуктов иного состава [19]. Кроме того, всегда существует возможность взаимодействия образующихся наночастиц с компонентами реакционной смеси — углеводородным маслом и ПТФЭ. Наночастицы

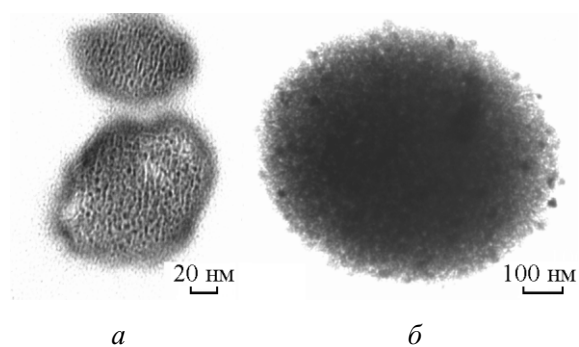


Рис. 2. Микрофотографии полученных образцов наночастиц рения на поверхности ПТФЭ: а – синтезированного из $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, б – синтезированного из NH_4ReO_4 .

обладают высокой поверхностной энергией, что может обеспечить разрыв таких прочных связей как С–Н и С–F [20, 21].

Композиционный материал получен из перрената аммония и представлял собой порошок темно-серого цвета, материал получен из карбонила рения (порошок серого цвета).

Для исследования металлосодержащих наночастиц на поверхности микрогранул ПТФЭ была

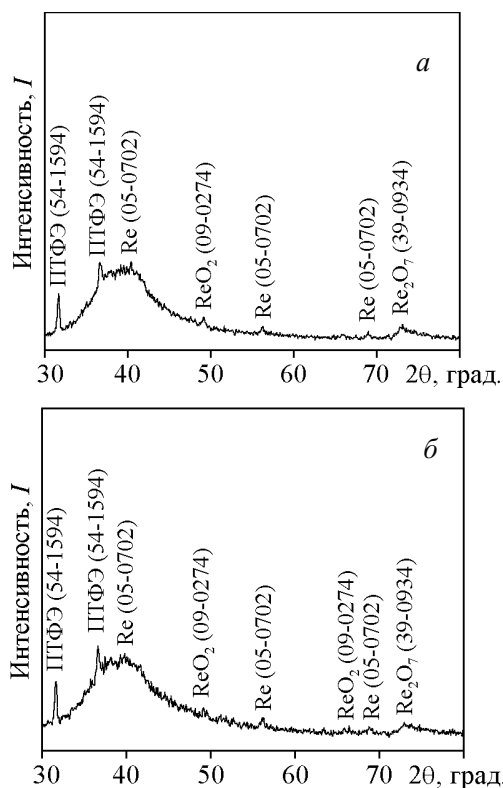


Рис. 3. Дифрактограммы полученных образцов наночастиц рения на поверхности ПТФЭ: а – синтезированного из NH_4ReO_4 , б – синтезированного из $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$.

Таблица 1

Соотнесение экспериментальных данных РФА образцов, состоящих из гранул ПТФЭ и Re-содержащих наночастиц, с базой данных международного комитета JCPDS

Исходное соединение	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ , %	<i>d</i> , Å	<i>I</i> / <i>I</i> ₀ , %	Литературные данные*			
					Литературные данные*			
					Re ₂ O ₇ (№ 39-0934)	ReO ₂ (№ 09-0274)	Re (№ 05-0702)	
Re ₂ (CO) ₁₀	2,2641	34	2,2720	4	2,2990	80	2,2260	34
	1,6334	11	1,6050	4			1,6290	11
	1,8548	10	1,8260	2	1,8300	10		
	1,4064	30	1,4350	4	1,4110	30		
	1,3640	22			1,3940	30	1,3800	22
	1,2947	8	1,2740	8	1,3340	50		
NH ₄ ReO ₄	2,2318	34	2,2720	4			2,2260	34
	1,8530	10	1,8260	2	1,8300	10		
	1,6334	11	1,6050	4			1,6290	11
	1,3605	22			1,3940	30	1,3800	22
	1,2932	8	1,2740	8	1,3340	50		

* Номер в базе данных JCPDS.

использована ПЭМ. На рис. 2 представлены микрофотографии полученных композиционных материалов. Отчетливо видны микрогранулы ПТФЭ (полимерная матрица) и на ней черные сферические металлосодержащие частицы. Средний размер наночастиц, полученных из карбонила рения, составляет порядка $6,0 \pm 0,2$ нм, а для наночастиц, полученных из перрената аммония (NH₄ReO₄) — $29,0 \pm 0,5$ нм. Частицы достаточно равномерно распределены по поверхности микрогранулы ПТФЭ.

Для установления структуры синтезированных композитов использовали РФА. На дифрактограммах

образцов (рис. 3) можно наблюдать характерные максимумы, относящиеся к Re, Re₂O₇, ReO₂. В таблице представлены соотнесение экспериментальных данных РФА образцов, состоящих из гранул ПТФЭ и Re-содержащих наночастиц, с базой данных международного комитета JCPDS.

Из полученных результатов и ранее опубликованных работ [15, 16] можно сделать предположение, что наночастица состоит из металлического ядра и оксидной оболочки.

Наличие вышеперечисленных компонент показывает, что образование наночастиц рения осуществляется не только по основным реакциям (1) и (2). Образование “core-shell” структуры могло происходить следующими образом. Разложение исходных ренийсодержащих соединений протекало в восстановительной атмосфере (разогретое углеводородное масло), поэтому вероятнее всего реакции терморазложения вначале протекали по основным схемам. В дальнейшем происходило восстановление образовавшихся оксидов до металлического рения, в случае использования перрената аммония. Как было сказано выше, наночастицы обладают значительной химической активностью, что на стадии хранения образцов могло приводить к частичному окислению частиц, вследствие чего образовывалась оксидная оболочка, это справедливо в случае использования карбонила рения в качестве исходного металлосодержащего соединения.

Полученные композиции были исследованы методом ТГА (рис. 4).

Из диаграммы ТГ исходного ПТФЭ видно, что свыше 60°C наблюдается потеря массы образца ПТФЭ. Можно сделать предположение, что с этого момента начинается разложение полимера, а свыше 550°C наблюдается его полное разложение. А из

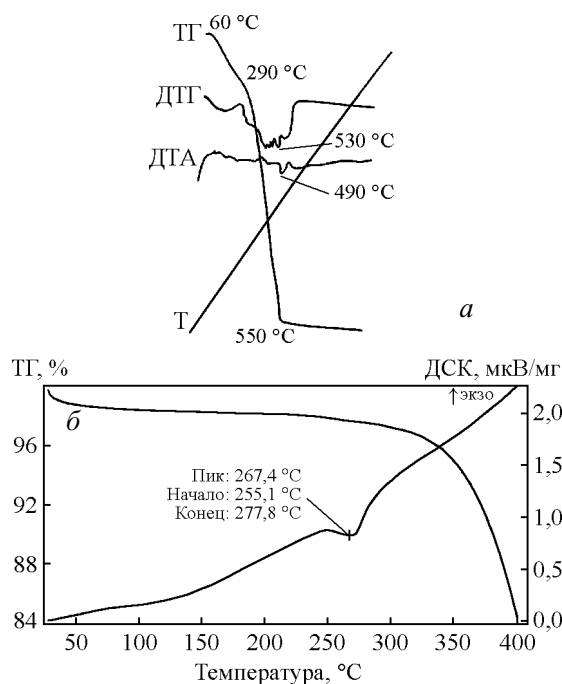


Рис. 4. Диаграмма ТГ ПТФЭ: а — исходный, б — синтезированный образец.

диаграммы ТГ композитного образца, синтезированного из $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, видно, что до 250°C никаких изменений не происходит. Свыше 250°C наблюдается слабая потеря массы, следовательно с этого момента начинается разложение микрогранул ПТФЭ. Исходя из полученных результатов ТГ, можно констатировать, что ренийсодержащие наночастицы, стабилизированные на поверхности микрогранул ПТФЭ, делают композит термостабильным, что позволяет создавать композиционные материалы с более высокой термоустойчивостью.

В литературе нет данных о спектрах ЭПР в наночастицах рения, в то же время имеются противоречивые данные о сигнале ЭПР в наночастицах других металлов [22, 23]. До сих пор нет ясности относительно происхождения сигнала ЭПР в наночастицах немагнитных металлов, а также о причинах разброса параметров спектров, приводимых различными авторами. Поэтому исследование методом ЭПР синтезированных ренийсодержащих композитов может оказаться информативным.

Основными источниками сигнала ЭПР в твердых телах являются ионы переходных металлов с валентностью, обеспечивающей ненулевую величину их магнитного момента, долгоживущие радикалы (локализованные электроны или дырки), а также делокализованные носители заряда (например, коллективизированные электроны). Значения ширины линии (< 5 Гс) и g -фактора ($\approx 2,00$) сигнала ЭПР исследованных наночастиц рения свидетельствуют о том, что он не может быть связан с возможными примесями 3d металлов (железа, марганца и т.п.) [24]. Параметры полученных спектров характерны для сигналов свободных радикалов органического происхождения. Исследование ПТФЭ до проведения синтеза не выявило в нем ЭПР-центров. Кроме того, полученные нами данные ЭПР на большой выборке других образцов с наночастицами различных 4d металлов в различных матрицах не обнаружили связи сигнала ЭПР с матрицей, в которой диспергированы наночастицы.

Сигнал ЭПР от ионов рения Re^{2+} , Re^{4+} и Re^{6+} по значению g -фактора и ширине линии [25, 26] не может объяснить сигнал, наблюдаемый в данной работе. Что касается ионов рения с нечетной валентностью (в том числе наиболее устойчивый Re^{3+}) не дают сигнала ЭПР.

Таким образом, сигнал ЭПР наночастиц рения можно отнести к коллективизированным электронам. В наночастицах металлов и их объемных аналогах сигналы ЭПР на коллективизированных электронах должны существенно отличаться. Это связано с проявлением квантовых размерных эффектов [27, 28]. Для металлических наночастиц электронный спектр

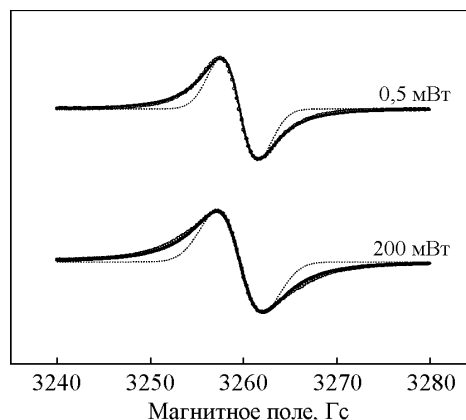


Рис. 5. Форма линии спектров ЭПР образца, синтезированного из $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ при двух значениях мощности микроволнового излучения. Символы — экспериментальный спектр, сплошная и пунктирная линии — результат аппроксимации функциями Лоренца и Гаусса, соответственно. Амплитуды спектров сделаны одинаковыми для удобства сравнения.

может перестать быть квазинепрерывным, как это обычно принимается в макроскопической теории твердого тела. Разница между уровнями энергии электронов, локализованных в наночастице, может составлять величину порядка единиц и даже десятков градусов. Такая дискретность энергетического спектра должна препятствовать обмену энергии между электронами, а также между электронами и фононами. Поэтому в наночастицах из-за больших времен релаксации сигнал ЭПР может быть существенно менее широкий, чем в объемном металле.

Такой узкий сигнал ЭПР и наблюдается в нашем случае. Его наиболее интересные свойства связаны с кривыми зависимости ширины и амплитуды сигнала ЭПР от СВЧ мощности. Типичные сигналы ЭПР в образце синтезированного из $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ при минимальной и максимальной мощности СВЧ-излучения показаны на рис. 5, форма линии при всех значениях мощности незначительно отличается от лоренцевой.

Зависимость амплитуды сигнала ЭПР от мощности не подчиняется закону $\sim P^{1/2}$ (рис. 6), что обусловлено эффектом насыщения [29]. Для однородно уширенного сигнала объемных материалов ЭПР линиям характерна лоренцева форма, и наблюдается уменьшение амплитуды с ростом СВЧ-мощности после достижения максимума [30]. Неизменность амплитуды сигнала ЭПР, начиная с некоторого значения мощности, как правило, свидетельствует о неоднородном уширении линии ЭПР [24, 30]. В случае неоднородного уширения форма линии сигнала ЭПР должна быть гауссовой [24].

Спектры ЭПР исследованных наночастиц рения не укладываются в традиционную схему. Форма

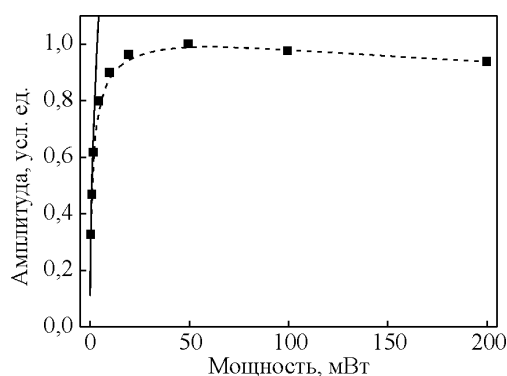


Рис. 6. Амплитуда спектра ЭПР образца, синтезированного из $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, в зависимости от мощности P микроволнового излучения. Сплошная линия показывает зависимость $\sim P^{1/2}$. Спектры нормированы на коэффициент усиления и амплитуду модуляции.

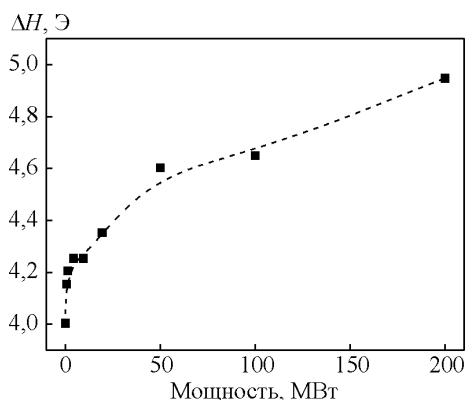


Рис. 7. Ширина линии спектра ЭПР образца, синтезированного из $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, в зависимости от мощности микроволнового излучения.

линии практически лоренцева, что говорит об однородном уширении. Ширина линии ЭПР растет с увеличением мощности (рис. 7), что также свидетельствует в пользу однородного уширения. Однако амплитуда сигнала ЭПР практически перестает меняться после достижения некоторой пороговой мощности (рис. 6), а не уменьшается, как должно быть при однородном уширении.

Наблюдаемое поведение амплитуды с ростом мощности можно интерпретировать, например, как появление дополнительного канала релаксации энергии при достаточно больших СВЧ-мощностях. Выяснение природы этого канала требует дополнительных исследований. Можно предположить, что определенную роль в передаче энергии от спиновой к фоновой подсистеме может играть контакт “наночастиц – микрогранула”. Полученные нами результаты не противоречат ранее выполненным работам по созданию наноматериалов на основе железо- и кобальтсодержащих наночастиц на поверхности микрогранул ПТФЭ [21, 31].

Выводы

Показана применимость метода термического разложения МСС для получения ренийсодержащих наночастиц на поверхности микрогранул ПТФЭ. Данный метод позволяет, используя различные прекурсоры и изменяя параметры синтеза, получать наночастицы рения различного размера (5 – 30 нм). Обнаружено, что наночастицы, образующиеся в результате разложения металлосодержащего соединения при 290°C , содержат как металлическую, так и оксидную фазу рения. С помощью комплекса методов исследований на нескольких примерах установлен состав (Re , ReO_2 и Re_2O_7), размер наночастиц и их взаимодействие с поверхностью полимерной матрицы – стабилизатора. Исходя из полученных результатов ТГ, можно констатировать, что ренийсодержащие наночастицы, стабилизированные на поверхности микрогранул ПТФЭ, оказывают большое влияние на термостабильность полимерной матрицы, что позволяет создавать композиционные материалы с более высокой термоустойчивостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты № 07-03-00885, 08-08-90250 Узб). Авторы выражают благодарность в.н.с. С.В. Куцеву за помощь в проведение термогравиметрических исследований.

Литература

1. Fitz-Gerald J.M., Singh R.K., Gao H., Pennycook S.J. Nanometric Dry Powder Coatings Using a Novel Process. *Kona. Particles and powders*, 1999, v. 17, p. 173 – 182.
2. Igarashi T., Kusunoki T., Ohno K., Isobe T., Senna M. Degradation proof modification of ZnS-based phosphors with ZnO nanoparticles. *Mater. Res. Bull.*, 2001, v. 36, p. 1317 – 1324.
3. Ramesh S., Sominska E., Gedanken A. Synthesis and characterization of submicrospherical silica particles uniformly coated with nanocrystalline yttria stabilized zirconia. *Ultrason. Sonochem.*, 2002, v. 9, p. 61 – 64.
4. Sun Y.-K., Lee Y.-S., Yoshio M., Amine K. Synthesis and Electrochemical Properties of ZnO-Coated $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ Spinel as 5 V Cathode Material for Lithium Secondary Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2002, v. 5, no. 5, p. A99 – A102.
5. Fu X., Qutubuddin S. Synthesis of titania-coated silica nanoparticles using oil-in-water emulsion. *Colloids Surf. A.*, 2001, v. 178, p. 151 – 156.
6. Diaz G., Perez-Hernandez R., Gomez-Cortes A., Benaissa M., Mariscal R., Fierro J.L.G. CuO-SiO₂ Sol-Gel Catalysts: Characterization and Catalytic Properties for NO Reduction. *J. Catal.*, 1999, v. 187, p. 1 – 14.

7. Deraz N.M. Surface and catalytic properties of Cu/Zn mixed oxide catalysts. *Colloids Surf. A*, 2001, v. 190, p. 251 – 260.
8. Популярная библиотека химических элементов. Ответственный редактор академик И.В.Петрянов-Соколов. Составители В.В.Станцо, М.Б.Черненко. Т. 2. М.: Наука, 1983, 573 с.
9. Tsuda N., Nasu K., Yanase A., Sitanori K. *Electronic Conduction in Oxides*, Springer, Heidelberg, 1991, p. 106.
10. Mol J.C. Olefin metathesis over supported rhenium oxide catalysts. *Catal. Today*, 1999, v. 51, no. 2, p. 289 – 299.
11. Wang L., Hall W.K. The preparation and properties of rhenia-alumina catalysts. *J. Catal.*, 1983, v. 82, no. 1, p. 177 – 184.
12. Feinleib J., Scouler W.J., Ferreti A. Optical Properties of the Metal ReO_3 from 0.1 to 22 eV. *Phys. Rev.*, 1968, v. 165, p. 765 – 774.
13. Weaver J.H., Lynch D.W. Low-Energy Optical Absorption in ReO_3 . *Phys. Rev. B*, 1972, v. 6, p. 3620 – 3623.
14. Патент РФ № 2100376. Цветников А.К., Бузник В.М., Матвеев Л.А. Способ получения тонкодисперсного политетрафторэтилена, содержащая его смазочная композиция и концентрат смазочной композиции. Оpubл. 27.12.1997. <http://ru-patent.info/21/00-04/2100376.html>.
15. Губин С.П., Кособудский И.Д., Металлические кластеры в полимерных матрицах. *Успехи химии*, 1983, т. 52, с. 1350 – 1364.
16. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение, свойства. *Успехи химии*, 2005, т. 74, № 6, с. 539 – 574.
17. Несмеянов А.Н., Кочешков К.А. Методы элементо-органической химии. Подгруппы меди, скандия, титана, ванадия, хрома, марганца. Лантоноиды и актиноиды. М.: Наука, 1974, 971 с.
18. Друзе И. Рений. М.: Изд-во иностранной литературы, 1986, 115 с.
19. Губин С.П. Что такое наночастица? Тенденция развития нанохимии и нанотехнологии. *Рос.хим.журн.*, 2000, т. 44, № 6, с. 23 – 31.
20. Gubin S.P., Yurkov G.Yu., Kosobudsky I.D. Nanomaterials based on metal-containing nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polymers. *International Journal of Materials and Product Technology*, 2005, v. 23, no. 1 – 2, p. 2 – 25.
21. Коробов М.С., Юрков Г.Ю., Козинкин А.В., Кокшаров Ю.А., Пирог И.В., Зубков С.В., Китаев В.В., Сарычев Д.А., Бузник В.М., Цветников А.К., Губин С.П. Новый наноматериал – металлсодержащий политетрафторэтилен. *Неорганические материалы*, 2004, т. 40, № 1, с. 31 – 40.
22. Michalik J., Brown D., Yu J.-S., Danilczuk M., Kim J.Y., Kevan L. Conduction electron paramagnetic resonance of metal nanoparticles in AlMCM-41 aluminosilica mesoporous molecular sieves. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2001, v. 3, p. 1705 – 1708.
23. Sako S. ESR of Li, Ag and Au Metallic Ultra Fine Particle. *J.Phys.Soc.Japan*, 1990, v. 59, p. 1366 – 1371.
24. Верги Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. Пер. с англ., М.: Мир, 1975, 549 с.
25. Raizman A., Suss J. T., Szapiro S. ESR spectra of Rh^{2+} and Rh^{4+} in single crystals of MgO . *Physics Letters A*, 1970, v. 32, Issue 1, p. 30 – 31.
26. Gazzinelli R., Schirmer F., Wittwer V. ESR and optical absorption of rhenium in MoO_3 . *J.Phys. C: Solid State Phys.*, 1977, v. 10, p. 889 – 896.
27. Kubo R. Electronic Properties of Metallic Fine Particles. I. *J.Phys.Soc.Japan*, 1962, v. 17, p. 975 – 986.
28. Kawabata A. Electronic Properties of Fine Metallic Particles. III. E.S.R Absorption Line Shape. *J.Phys. Soc.Japan*, 1970, v. 29, p. 902 – 911.
29. Halperin W.P. Quantum size effects in metal particles. *Rev.Mod.Phys.*, 1986, v. 58, p. 533 – 606.
30. Spielberg J.I., Gelerinter E. Further studies on the molecular dynamics of the glass transition and the glass state using EPR probes. *Phys.Rev.B*, 1984, v. 30, p. 2319 – 2333.
31. Юрков Г.Ю., Баранов Д.А., Козинкин А.В., Кокшаров Ю.А., Недосейкина Т.И., Швачко О.В., Моксин С.А., Губин С.П. Кобальтсодержащие наночастицы со структурой ядро-оболочка на поверхности микрогранул политетрафторэтилена. *Неорганические материалы*, 2006, т. 42, № 9, с. 1112 – 1119.

Таратанов Николай Александрович — Ивановский институт государственной противопожарной службы министерства чрезвычайных ситуаций Российской Федерации, кандидат химических наук, преподаватель. Специалист в области композиционных материалов. E-mail: taratanov_n@mail.ru.

Юрков Глеб Юрьевич — Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник. Специалист в области композиционных материалов. E-mail: gy_yurkov@mail.ru.

Кокшаров Юрий Алексеевич — Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области электронного парамагнитного резонанса.

Бузник Вячеслав Михайлович — Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН, академик. Специалист в области фторполимеров.