

**НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫЕ  
В ПЛАЗМЕННОМ РАЗРЯДЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ  
КАВИТАЦИИ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ И МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ**

***Шкинев Валерий Михайлович***

*д-р хим. наук, Институт геохимии и аналитической химии  
им. В.И. Вернадского РАН,  
119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 19  
E-mail: [vshkinev@mail.ru](mailto:vshkinev@mail.ru)*

***Дженлода Рустам Харсанович***

*научн. сотр., Институт геохимии и аналитической химии  
им. В.И. Вернадского РАН,  
119991, Россия, г. Москва, ул. Косыгина, 19  
E-mail: [dzhenloda@gmail.com](mailto:dzhenloda@gmail.com)*

***Булычев Николай Алексеевич***

*д-р хим. наук, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,  
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 53  
E-mail: [nbulychev@mail.ru](mailto:nbulychev@mail.ru)*

***Казарян Мишик Айразатович***

*д-р физ.-мат. наук, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,  
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 53  
E-mail: [kazarmishik@yahoo.com](mailto:kazarmishik@yahoo.com)*

***Вошкин Андрей Алексеевич***

*д-р техн. наук, Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН,  
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 31  
E-mail: [aav@igic.ras.ru](mailto:aav@igic.ras.ru)*

***Заходяева Юлия Алексеевна***

*канд. хим. наук, Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН,  
119991, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т, 31  
E-mail: [yz@igic.ras.ru](mailto:yz@igic.ras.ru)*

**Мирзоева Фатима Юсуповна**  
*инженер, Кабардино-Балкарский государственный университет  
им. Х.М. Бербекова,  
360004, Россия, г. Нальчик, ул. Чернышевского, д. 173  
E-mail: [fatima.kuchmezova.86@mail.ru](mailto:fatima.kuchmezova.86@mail.ru)*

**NANOPARTICLES OF ZINC OXIDE OBTAINED IN THE PLASMA  
DISCHARGE UNDER ULTRASONIC CAVITATION IN THE LIQUID  
PHASE AND DEPOSITION METHOD**

**Valery Shkinev**  
*Doctor of Chemical Sciences, Vernadsky Institute of Geochemistry  
and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences,  
119991, Russia, Moscow, Kosygin Street, 19*

**Rustam Dzhenloda**  
*Research scientist, Vernadsky Institute of Geochemistry  
and Analytical Chemistry of Russian Academy of Sciences,  
119991, Russia, Moscow, Kosygin Street, 19*

**Nikolay Bulychev**  
*Doctor of Chemical Sciences,  
Lebedev Physics Institute of Russian Academy of Sciences,  
119991, Russia, Moscow, Leninsky Prospect, 53*

**Mishik Kazarian**  
*Doctor of Physico-mathematical Sciences,  
Lebedev Physics Institute of Russian Academy of Sciences,  
119991, Russia, Moscow, Leninsky Prospect, 53*

**Andrey Voshkin**  
*Doctor of Engineering Sciences, Kurnakov Institute of General  
and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences,  
119991, Russia, Moscow, Leninsky Prospect, 31*

**Yulia Zakhodyaeva**  
*Candidate of Chemical Sciences, Kurnakov Institute of General  
and Inorganic Chemistry of Russian Academy of Sciences,  
119991, Russia, Moscow, Leninsky Prospect, 31*

**Fatima Mirzoyeva**  
*Engineer, Barbekov Kabardino-Balkarian State University,  
360004, Russia, Nalchik, Chernishevskogo str., 173*

## АННОТАЦИЯ

В настоящей работе рассмотрены свойства наночастиц оксида цинка, полученных в плазменном разряде под действием ультразвука и методом осаждения. Дана схема установки для плазменного разряда. Показано, что возникающая в жидкости в интенсивном ультразвуковом поле выше порога кавитации особая форма плазменного разряда может быть эффективно использована для получения оксида цинка с гексагональной формой наночастиц. Образцы оксида цинка исследовали на сканирующем электронном микроскопе *JEOL JSM-6700F* (Япония) с холодным катодом с полевой эмиссией, фазовый состав полученных порошков устанавливали по данным рентгенографического анализа: дифрактограммы снимали на дифрактометре *D2 Phaser (Bruker)* и обрабатывали с помощью универсальных программ *TOPAS* и *DIFFRAC.EVA*. Полученный образец состоит из отдельных частиц или их мелких ассоциатов размером от 20 до 60 нм и агрегатов данных частиц с широким диапазоном размеров. Дополнительное воздействие ультразвука (2 мин) дает возможность получить частицы со средним размером 20 нм. Методом осаждения получают более крупные частицы гексагональной формы с размером 40 нм и длиной до 200 нм. Данное различие объясняется более коротким временем роста кристаллов в плазменном разряде.

## ABSTRACT

In the present work the properties of zinc oxide nanoparticles obtained in plasma discharge under the action of ultrasound and deposition method was studied. Schematic image of tool for plasma discharge are given. It is shown that the resulting liquid in an intensive ultrasonic cavitation threshold above field specific form of plasma discharge can be effectively used to produce zinc oxide with hexagonal shape of nanoparticles. Samples of the zinc oxide was investigated by the scanning electron microscope *JEOL JSM-6700F (Japan)*, the cold cathode field emission, the phase composition of the obtained powders was adjusted according to X-ray analysis: diffractograms were recorded on a diffractometer *D2 Phaser (Bruker)* and treated with a universal programs *TOPAS* and *DIFFRAC.EVA*. The resulting

sample consists of individual particles or their smaller associates, ranging in size from 20 to 60 nm and aggregates of particles with a wide range of sizes. The particles with an average size of 20 nm are obtained by additional exposure to ultrasound (2 min). Deposition method produces larger particles with hexagonal shape size 40 nm and length up to 200 nm. This difference is due to the faster growth of crystals in the plasma discharge.

**Ключевые слова:** наночастицы, оксид цинка, метод осаждения, плазма, ультразвуковая кавитация.

**Keywords:** nanoparticles, zinc oxide, sedimentation method, plasma, ultrasound cavitation.

*Работа выполнена при частичной поддержке грантов РФФИ 15-02-03559-а, 14-02-00602-а, 14-02-31515 мол\_а, 14-02-92019 ННС\_а, а также при финансовой поддержке научного проекта № 0088-2015-0020 программы Президиума РАН I.17П «Научные основы создания новых функциональных материалов».*

## ВВЕДЕНИЕ

Синтез наноразмерных материалов с контролируемыми свойствами является актуальной фундаментальной научной задачей. В последнее время особое внимание уделяется наноструктурам ZnO — проволокам, стержням и трубкам. Такой интерес обуславливается их особыми физико-химическими свойствами, такими как пьезоэлектрические, электрические, оптоэлектронные и люминесцентные свойства.

В природе существует три разновидности кристаллов оксида цинка: гексагональный вюрцит, кубическая модификация (со структурой типа NaCl) и кубический сфалерит (цинковая обманка) [16]. Наиболее часто встречаемая форма — вюрцит.

Существует много различных методов получения нанодисперсных оксидов цинка, которые разделяют на твердофазные, газофазные и жидкофазные методы [16]. На данный момент опубликовано большое количество статей и монографий, в том числе содержащих обзоры [7; 8; 14; 19], по методам получения, свойствам и применению сферических, стержнеобразных (1D), и цветочноподобных (3D) наночастиц оксида цинка. Среди жидкофазных методов известны: метод осаждения, гидротермальный (сольтотермальный) и микроэмульсионный, химические жидкофазные методы, которые используются в нанотехнологии. Есть также работы по получению оксида цинка из металла. В работах [17; 18] наночастицы ZnO диаметром 50—60 нм и длиной 1 мкм получали реакцией между металлическим порошком цинка и водой с добавлением нескольких капель этанола при температуре 80 °С в течение 24 часов. При этом существует проблема полидисперсности и трудности снижения диаметра наночастиц ниже 100 нм.

Метод осаждения был использован ранее для получения наночастиц оксида цинка различной формы в работах [4—6].

В данной работе проведено сравнение известных методов с одним из новых перспективных путей получения наноразмерных материалов, в том числе порошков оксидов металлов методом комбинированного воздействия на жидкую среду упругих ультразвуковых колебаний высокой интенсивности и импульсных или стационарных электрических полей. Получаемый в результате в кавитирующей жидкой среде акустоплазменный разряд является новым, мало изученным до сих пор физическим явлением, обладающим специфическими электрофизическими и оптическими характеристиками. Такой тип плазмы имеет ряд преимуществ как метод синтеза наноматериалов — относительно узкое размерное распределение частиц синтезируемого нанопорошка, специфические состав и свойства получаемых наноматериалов, высокую производительность.

## АКУСТОПЛАЗМЕННЫЙ РАЗРЯД

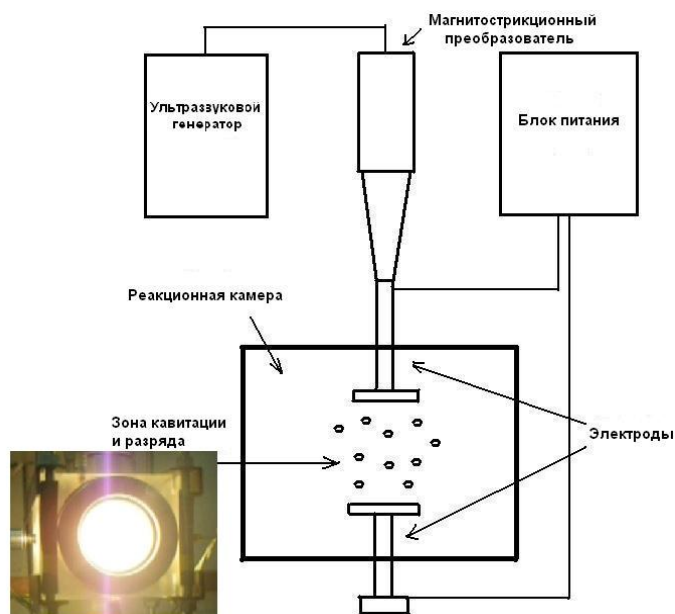
Проведенные ранее эксперименты позволили установить, что в жидкости в интенсивном ультразвуковом поле выше порога кавитации может существовать особая форма электрического разряда, характеризующаяся объемным свечением во всем пространстве между электродами и возрастающей вольт-амперной характеристикой, присущей аномальному тлеющему разряду в газе [1; 2].

Ранее было показано, что при использовании металлических электродов для инициирования и поддержания плазменного разряда в жидкой фазе образуются наночастицы оксида того металла, из которого изготовлены электроды [3; 15].

Основу установки (рис. 1) для синтеза наночастиц оксидов металлов составляют реакционная камера, в которую введены разрядные электроды и ультразвуковой излучатель, источник питания разряда в жидкости, ультразвуковой генератор, средства управления и контроля электрофизических и акустических характеристик. Камера снабжена диагностическими окнами для наблюдения динамических процессов в оптическом диапазоне видимого свечения разряда и фланцами для ввода контактных датчиков.

Ультразвуковой генератор обеспечивает регулирование выходной акустической мощности до 2 кВт в частотном диапазоне 40—50 кГц. Параметры акустического оборудования позволяют реализовать интенсивность ультразвукового поля в рабочем объеме жидкости до 10 Вт/см<sup>2</sup> и изменять режим кавитации в широких пределах.

При определенных параметрах разрядного электрического контура и интенсивности ультразвукового поля удавалось возбуждать плазменный разряд в кавитационной пузырьково-жидкостной среде, заполняющий всю область между электродами.



**Рисунок 1. Схема установки для получения наночастиц оксидов металлов и фотография свечения плазменного разряда в зоне кавитации**

Принцип действия метода основан на свойстве развитой кавитации образовывать в среде множественные неустойчивые пузырьки. Электрическое поле может способствовать выстраиванию таких пузырьков в цепочки с образованием множественных газовых микроканалов в зазоре между электродами, в которых при пониженном давлении газа выполняются условия пробоя Пашена и поддержания аномального тлеющего разряда в этих микроканалах. Эти микроканалы могут быть динамическими образованиями, которые непрерывно рождаются и гибнут в ультразвуковом акустическом и квазистационарном или стационарном электрическом поле, создавая усредненную картину свечения объемного разряда.

Одним из исследованных путей получения наночастиц является использование электродов из соответствующего материала, окисление которых под действием плазменного разряда приводит к образованию суспензии наночастиц в жидкой среде. Интенсивность ультразвукового поля при этом может быть как выше, так и ниже порога кавитации в данной среде. При этом принципиально важным моментом является то, что если образовавшиеся наночастицы попадают в зону интенсивной кавитации, то она, во-первых, препятствует их агломерации, а во-вторых, воздействуя на их поверхность,

способствует образованию новых активных центров адсорбции, что обуславливает возможность применения этих частиц для создания композиционных материалов, полимерных матриц и т. д. [9—13].

### **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА**

Дальнейшие эксперименты были проведены с целью получения наночастиц оксида цинка. Для этого плазменный разряд был инициирован на цинковых электродах. На первой стадии интенсивность ультразвукового поля при синтезе была ниже порога кавитации в воде. При этом были получены агломераты частиц с широким распределением по размерам (рис. 2, 3).

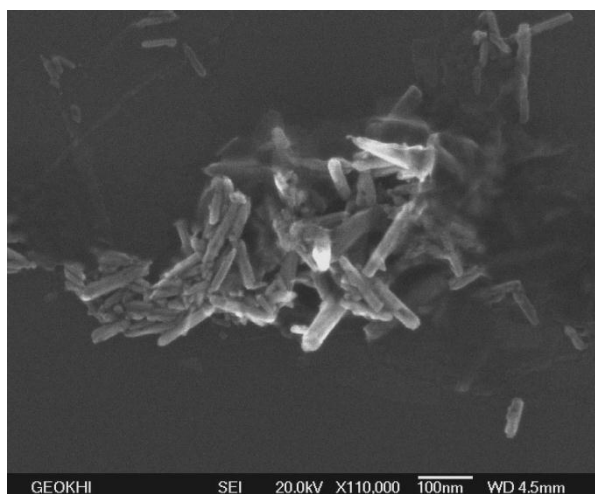
Образцы оксида цинка исследовали на сканирующем электронном микроскопе *JEOL JSM-6700F* (Япония) с холодным катодом с полевой эмиссией. Частицы наносили на очищенную полированную кремниевую подложку, что позволяло добиться лучшего контраста при наблюдении за индивидуальными частицами оксида цинка.

Фазовый состав полученных порошков устанавливали по данным рентгенографического анализа. Дифрактометр *D2 Phaser (Bruker)*, излучение —  $\text{CuK}_\alpha$ ,  $\lambda = 0,1548$  нм. Дифрактограммы обрабатывались с помощью универсальных программ *TOPAS* и *DIFFRAC.EVA*.

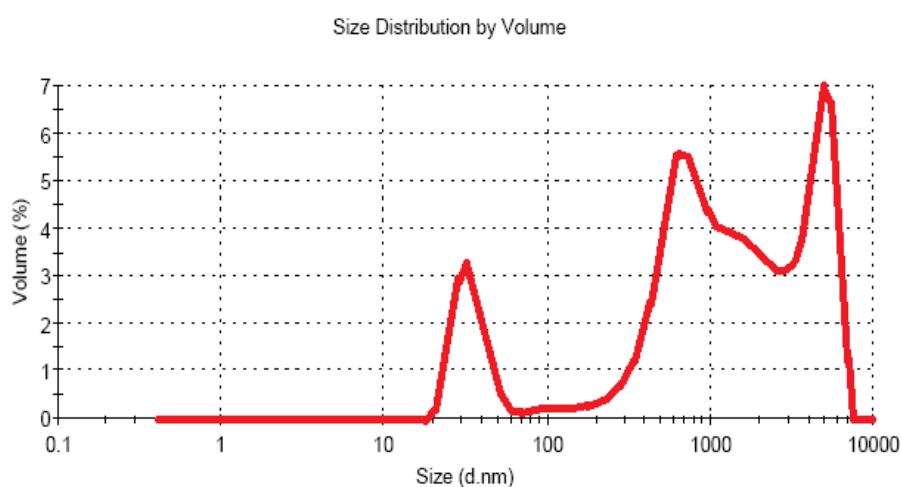
Исследование наночастиц методом электронной микроскопии показало, что, во-первых, при плазменном синтезе получают частицы палочковидной формы, а во-вторых, при агрегации они не укрупняются в размерах, а образуют составные агрегаты (рис. 2, 3). Это позволяет осуществлять дальнейшую работу с ними после обработки суспензии в поле ультразвука.

На рис. 2 представлены фотографии наночастиц оксида цинка, полученные методом сканирующей электронной микроскопии.



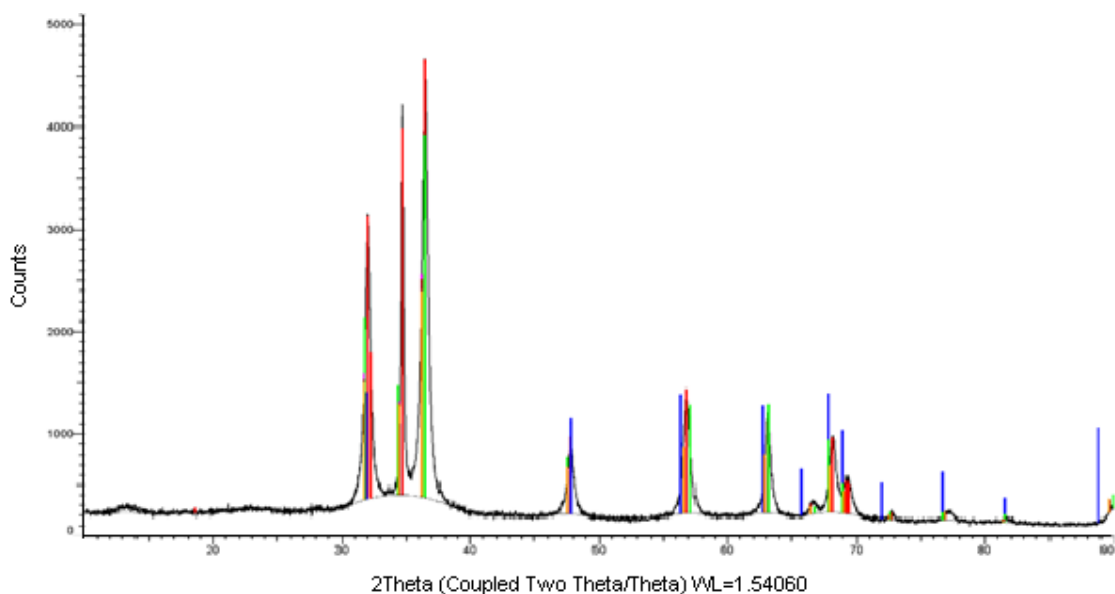


***Рисунок 2. Фотографии наночастиц оксида цинка***



***Рисунок 3. Распределение по размерам частиц оксида цинка, полученных в плазменном разряде***

Установлено, что образец состоит из отдельных частиц или их мелких ассоциатов размером от 20 до 60 нм и агрегатов данных частиц с широким диапазоном размеров.

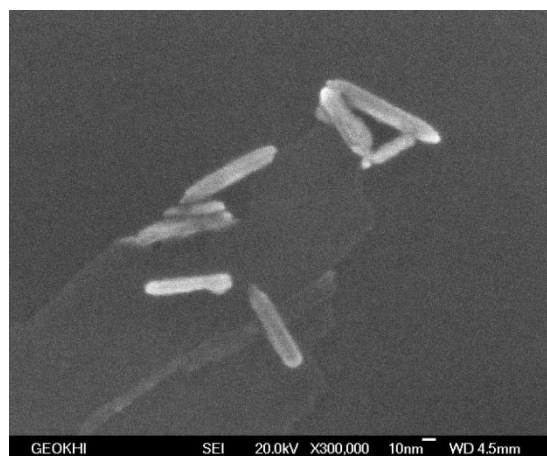


***Рисунок 4. Рентгенограмма оксида цинка, полученного плазменным разрядом без ультразвуковой кавитации***

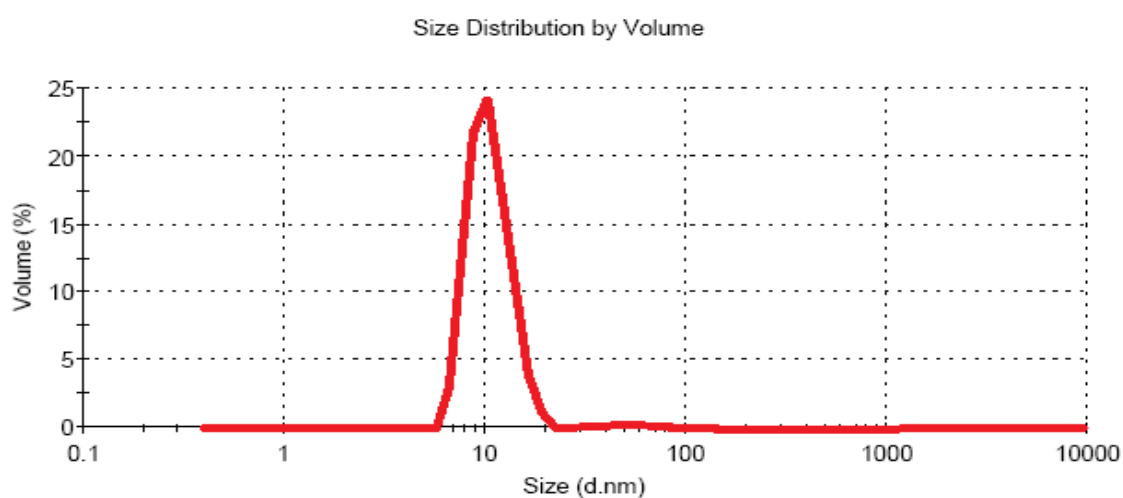
Из расшифровки рентгенограммы (рис. 4) следует, что образец состоит из цинкита с гексагональной сингонией (пространственная группа  $R\bar{6}3m$ ) и объемом ячейки от 47,11 до 47,62. Детальное исследование образцов показало, что палочкообразные частицы имеют гексагональную сингонию (1D).

После интенсивного воздействия ультразвука удавалось получать более узкие размерные фракции наночастиц.

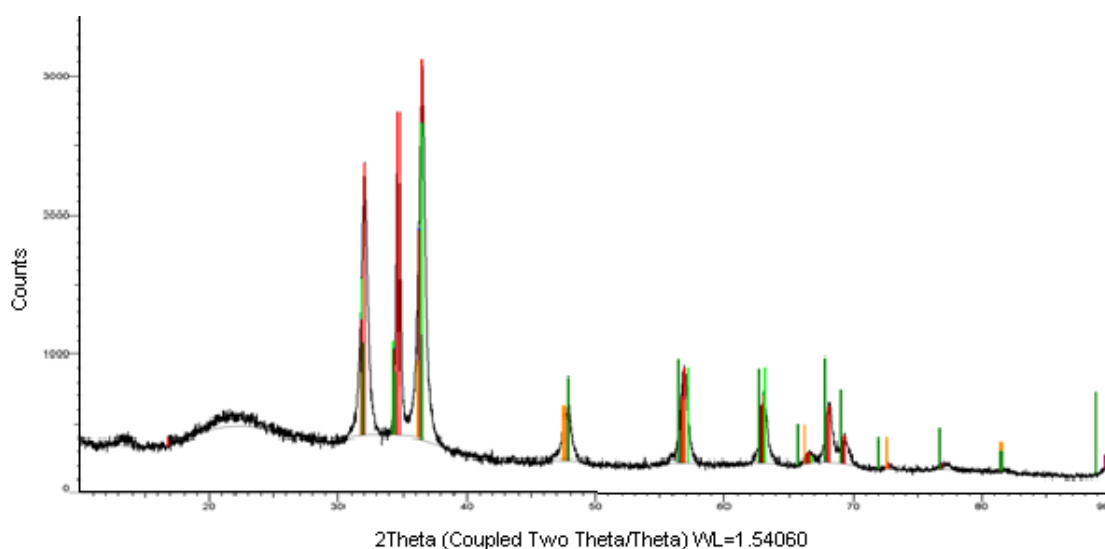
При синтезе наночастиц в плазменном разряде под действием ультразвуковой кавитации агломераты частиц не образовывались и пик распределения по размерам значительно сужался, т. е. система становилась близкой к монодисперсной (рис. 5, б). Результаты исследований на сканирующем электронном микроскопе подтверждают факт получения стабильной монодисперсной системы наночастиц оксида цинка (рис. 5).



**Рисунок 5. Фотографии наночастиц оксида цинка, полученные на сканирующем электронном микроскопе**



**Рисунок 6. Распределение по размерам частиц оксида цинка, полученных в плазменном разряде с ультразвуковой кавитацией**

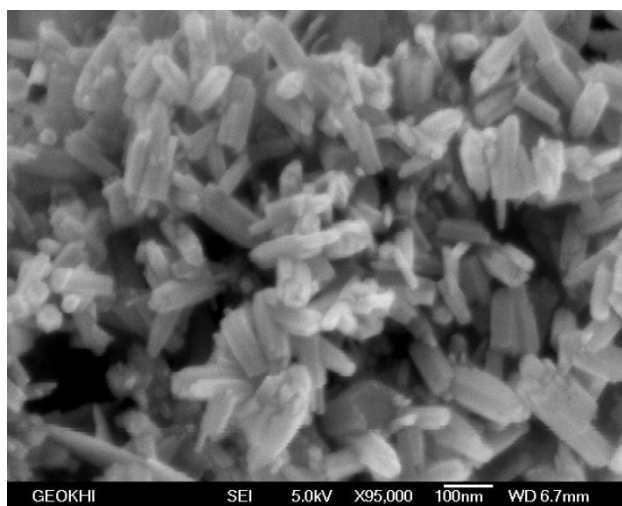


**Рисунок 7. Рентгенограмма образца оксида цинка, полученного в плазменном разряде с ультразвуковой кавитацией**

Данные рентгенофазового анализа (рис. 7) также подтверждают, что получены частицы с той же структурой, что и без кавитации, но образец состоит из цинкита и оксида с гексагональной сингонией (пространственная группа  $R\bar{6}3m$ ) и объемом ячейки от 47,11 до 47,62. Таким образом, в ходе данной работы были получены устойчивые к агрегации и седиментации практически монодисперсные наночастицы оксида цинка, устойчивые в течение достаточно длительного времени (до 2 месяцев) и со средним размером частиц менее 20 нм. Отработана методика получения таких наночастиц в плазменном разряде. Частицы также имеют гексагональную сингонию.

В ходе дальнейших экспериментов было показано, что методом осаждения также возможно получение наночастиц оксида цинка в виде нанопалочек с гексагональной структурой.

В системе полиэтиленоксид-1500 (15 % (мас.)) —  $Na_2SO_4$  (9 % (мас.)) —  $H_2O$  при добавлении раствора  $NaOH$  получены монодисперсные нанопалочки диаметром от 40 нм и длиной до 200 нм при добавлении в систему раствора  $NaOH$  (рис. 8).



***Рисунок 8. СЭМ-изображения частиц  $ZnO$ , полученных в системе полиэтиленоксид-1500 (15 % (мас.)) —  $Na_2SO_4$  (9 % (мас.)) —  $H_2O$  при добавлении раствора  $NaOH$***

Видно, что методом осаждения получают более крупные первичные частицы, чем при плазменном методе. Частицы имеют более сложное строение

и большую длину, но ту же сингонию (1D). Это различие можно объяснить большим временем роста кристаллов, чем при плазменном методе.

### **Список литературы:**

1. Абрамов О.В., Андриянов Ю.В., Кистерев Э.В. и др. Плазменный разряд в кавитирующей жидкости // Инженерная физика. — 2009. — № 8. — С. 34—38.
2. Булычев Н.А., Казарян М.А., Гриднева Е.С. и др. Плазменный разряд с объемным свечением в жидкой фазе под действием ультразвука // Краткие сообщения по физике ФИАН. — 2012. — № 7. — С. 39—49.
3. Булычев Н.А., Казарян М.А., Чайков Л.Л. и др. Наноразмерные частицы оксидов металлов, полученные в плазменном разряде в жидкой фазе под действием ультразвуковой кавитации. 1. Метод получения частиц // Краткие сообщения по физике ФИАН. — 2014. — Т. 41. — № 9. — С. 18—27.
4. Дженлода Р.Х., Волостых М.В., Гейдт П.В. и др. Получение наноструктурированных пленок оксида цинка // Успехи химии и химической технологии. — 2010. — Т. 24. — № 7 (112). — С. 84—86.
5. Дженлода Р.Х., Королева М.Ю. Влияние додецилсульфата натрия на морфологию наночастиц оксида цинка // Успехи химии и химической технологии. — 2010. — Т. 24. — № 7(112). — С. 81—84.
6. Дженлода Р.Х., Королева М.Ю., Юртов Е.В. Синтез разветвленных наноструктур оксида цинка в водных средах с поверхностно-активными веществами // Успехи химии и химической технологии. — 2009. — Т. 23. — № 9 (102). — С. 76—79.
7. Цзан С. Разработка методов получения наночастиц оксида цинка различных размеров и форм для эпоксидных композиционных материалов: дис. ... канд. хим. наук. — М., 2014. — 154 с.

8. Цзан С., Авдеева А.В., Мурадова А.Г. и др. Получение наностержней оксида цинка химическими жидкофазными методами // Химическая технология. — 2014. — Т. 15. — Вып. 12. — С. 715—722.
9. Bulychev N., Confortini O., Kopold P. et al. Application of Thermo-Responsive Poly(methylvinylether) Containing Copolymers in Combination with Ultrasonic Treatment for Pigment Surface Modification in Pigment Dispersions // Polymer. — 2007. — V. 48 (9). — P. 2636—2643.
10. Bulychev N., Dervaux B., Dirnberger K. et al. Structure of Adsorption Layers of Amphiphilic Copolymers on Inorganic or Organic Particle Surfaces // Macromolecular Chemistry and Physics. — 2010. — V. 9 (211). — P. 971—977.
11. Bulychev N.A. Conformational changes in polymers adsorbed on titanium and iron oxides // Inorganic Materials. — 2010. — V. 46. — I. 4. — P. 393—398.
12. Bulychev N.A., Kisterev E.V., Arutunov I.A. et al. Ultrasonic Treatment Assisted Surface Modification of Inorganic and Organic Pigments in Aqueous Dispersions // Journal of the Balkan Tribological Association. — 2008. — V. 1 (14). — P. 30—39.
13. Ganiev R.F., Bulychev N.A., Fomin V.N. et al. Effect of mechanical activation on surface modification in aqueous pigment disperse systems // Doklady Chemistry. — 2006. — V. 407. — P. 54—56.
14. Guo L., Ji Y.L., Xu H.B. et al. Regularly Shaped, Single- Crystalline ZnO Nanorods with Wurtzite Structure // Journal of the American Chemical Society. — 2002. — V. 124. — P. 14864—14865.
15. Klassen N., Krivko O., Kedrov V. et al. Laser and Electric Arc Synthesis of Nanocrystalline Scintillators. IEEE Transactions on Nuclear Science. — 2010. — V. 57 (3). — P. 1377—1381.
16. Klingshirn C.F., Meyer B.K., Waag A. et al. Zinc Oxide From Fundamental Properties Towards Novel Applications. — Springer-Verlag Berlin Heidelberg. — 2010. — 359 p.

17. Liu B., Zeng H.C. Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm // *Journal of the American Chemical Society*. — 2003. — V. 125. — P. 4430—4431.
18. Shah M.A., Al-Marzouki F.M. Zinc Oxide Nanorods Prepared in Mixed Solvents // *Materials Sciences and Applications*. — 2010. — V. 1. — P. 77—80.
19. Xia Y.N., Yang P.D., Sun Y.G. et al. One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications // *Advanced Materials*. — 2003. — V. 15. — N. 5. — P. 353—389.

### References:

1. Abramov O.V., Andriianov Iu.V., Kisterev E.V., Gradov O.M., Shekhtman A.V., Klassen N.V., Bulychev N.A. The plasma discharge in a cavitating liquid. *Inzhenernaia fizika* [Engineering Physics]. 2009, no. 8, pp. 34—38. (In Russian).
2. Bulychev N.A., Kazarjan M.A., Gridneva E.S., Murav'ev E.N., Solinov V.F., Koshelev K.K., Kosheleva O.K., Sachkov V.I., Chen S.G. The plasma discharge volume with glow in the liquid phase under the influence of ultrasound. *Kratkie soobshhenija po fizike FIAN* [Bulletin of the Lebedev Physics Institute], 2012, no. 7, pp. 39—49. (In Russian).
3. Bulychev N.A., Kazarjan M.A., Chajkov L.L., Burhanov I.S., Krasovskij V.I. Nanosized particles of metal oxides produced in a plasma discharge in the liquid phase under the action of ultrasonic cavitation. 1. A method for obtaining particles. *Kratkie soobshhenija po fizike FIAN* [Bulletin of the Lebedev Physics Institute], 2014, vol. 41, no. 9, pp. 18—27. (In Russian).
4. Dzhenloda R.Kh., Volostykh M.V., Geidt P.V., Sizova I.A., Koroleva M.Iu. Obtaining nanostructured ZnO films. *Uspekhi khimii i khimicheskoi tekhnologii* [Advances in Chemistry and Chemical Technology]. 2010, vol. 24, no. 7 (112), pp. 84—86. (In Russian).

5. Dzhenloda R.H., Koroleva M.Iu. Effect of sodium dodecyl sulfate on the morphology of the nanoparticles of zinc oxide. *Uspekhi khimii i khimicheskoi tekhnologii* [Advances in Chemistry and Chemical Technology]. 2010, vol. 24, no. 7(112), pp. 81—84. (In Russian).
6. Dzhenloda R.Kh., Koroleva M.Iu., Iurtov E.V. Synthesis of branched nanostructures of zinc oxide in aqueous medium with surfactants. *Uspekhi khimii i khimicheskoi tekhnologii* [Advances in Chemistry and Chemical Technology]. 2009, vol. 23, no. 9 (102), pp. 76—79. (In Russian).
7. Czan S. Development of methods for producing zinc oxide nanoparticles in various sizes and shapes for epoxy composites. Cand. chem. sci. diss. Moscow, 2014. 154 p. (In Russian).
8. Czan S., Avdeeva A.V., Muradova A.G., Iurtov E.V. Obtaining zinc oxide nanorods by chemical liquid phase methods. *Khimicheskaiia tekhnologiia* [Chemical technology]. 2014, vol. 15, no. 12, pp. 715—722. (In Russian).
9. Bulychev N., Confortini O., Kopold P., Dirnberger K., Schauer T., Du Prez F.E., Zubov V., Eisenbach C.D. Application of Thermo-Responsive Poly(methylvinylether) Containing Copolymers in Combination with Ultrasonic Treatment for Pigment Surface Modification in Pigment Dispersions. *Polymer*, 2007, vol. 48 (9), pp. 2636—2643.
10. Bulychev N., Dervaux B., Dirnberger K., Zubov V., Du Prez F.E., Eisenbach C.D. Structure of Adsorption Layers of Amphiphilic Copolymers on Inorganic or Organic Particle Surfaces. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2010, vol. 9 (211), pp. 971—977.
11. Bulychev N.A. Conformational changes in polymers adsorbed on titanium and iron oxides. *Inorganic Materials*, 2010, vol. 46, I. 4, pp. 393—398.
12. Bulychev N.A., Kisterev E.V., Arutunov I.A., Zubov V.P. Ultrasonic Treatment Assisted Surface Modification of Inorganic and Organic Pigments in Aqueous Dispersions. *Journal of the Balkan Tribological Association*, 2008, vol. 1 (14), pp. 30—39.



13. Ganiev R.F., Bulychev N.A., Fomin V.N., Arutyunov I.A., Eisenbach C.D., Zubov V.P., Malyukova E.B. Effect of mechanical activation on surface modification in aqueous pigment disperse systems. *Doklady Chemistry*, 2006, vol. 407, pp. 54—56.
14. Guo L., Ji Y.L., Xu H.B., Simon P., Wu Z.Y. Regularly Shaped, Single-Crystalline ZnO Nanorods with Wurtzite Structure. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, vol. 124, pp. 14864—14865.
15. Klassen N., Krivko O., Kedrov V., Shmurak S., Kiselev A., Shmyt'ko I., Kudrenko E., Shekhtman A., Bazhenov A., Fursova T., Abramov V., Bulychev N., Kisterev E. Laser and Electric Arc Synthesis of Nanocrystalline Scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2010, vol. 57 (3), pp. 1377—1381.
16. Klingshirn C.F., Meyer B.K., Waag A., Hoffmann A., Geurts J. *Zinc Oxide From Fundamental Properties Towards Novel Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010, 359 p.
17. Liu B., Zeng H.C. Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm. *Journal of the American Chemical Society*, 2003, vol. 125, pp. 4430—4431.
18. Shah M.A., Al-Marzouki F.M. Zinc Oxide Nanorods Prepared in Mixed Solvents. *Materials Sciences and Applications*, 2010, vol. 1, pp. 77—80.
19. Xia Y.N., Yang P.D., Sun Y.G., Wu Y.Y., Mayers B., Gates B., Yin Y.D., Kim F., Yan H.Q. One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. *Advanced Materials*, 2003, vol. 15, no. 5, pp. 353—389.