


ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
ГРОЗНЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АКАДЕМИКА М.Д. МИЛЛИОНЩИКОВА

  
*На правах рукописи*

СЫЗРАНЦЕВ ВЯЧЕСЛАВ ВАЛЕРЬЕВИЧ

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НАНОЧАСТИЦ,  
ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ, С ДИСПЕРСИОННОЙ  
СРЕДОЙ

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени  
доктора физико-математических наук

Научный консультант  
доктор физико-математических наук, профессор  
Бардаханов Сергей Прокопьевич

Грозный – 2023

## Оглавление

Введение.....	6
<b>Глава 1. Использование наночастиц для улучшения материалов и Особенности их синтеза. Обзор литературы .....</b>	<b>16</b>
1.1. Влияние наночастиц на свойства материалов.....	19
1.1.1. Диэлектрические материалы .....	20
1.1.2. Наножидкости.....	22
1.1.3. Бутовые растворы .....	24
1.1.4 Жидкие кристаллы и прочие материалы .....	26
1.1.5 Керамика .....	27
1.2. Методы получения нанопорошков.....	30
1.3. Образование наночастиц .....	37
1.4. Фрактальность нанокластеров .....	39
1.4.1. Численное моделирование .....	40
<b>Глава 2. Материалы и методы их исследования .....</b>	<b>47</b>
2.1. Исследованные наночастицы, методы их синтеза.....	47
2.2. Методика гидрофобизации .....	51
2.2.1. Методика гидрофобизации поверхности наночастиц.....	51
2.2.2. Анализ спектров гидрофобизованных порошков.....	52
2.3. Формирование дисперсионных сред.....	55
2.3.1 Метод диспергации наночастиц в материалы.....	56
2.4. Методы оптической спектроскопии.....	58
2.4.1 Сущность и преимущества метода.....	58
2.4.2 Идентификация поверхностных центров. ....	60
2.4.3. Методики зондов в ИК спектроскопии.....	61
2.4.4. Методики оптической спектроскопии .....	62
2.5. Индикаторный метод и метод динамической рН-метрии.....	64
2.6 Методика экспериментов по имитационному моделированию структуры наночастиц .....	67

2.7. Испытания материалов на прочность .....	68
2.8. Метод инструментального индентирования и изучение кинетики деформирования .....	70
2.9. Вычисление фрактальной размерности .....	74
<b>Глава 3. Структура поверхности наночастиц .....</b>	<b>75</b>
3.1 Изменения структуры материалов .....	75
3.2 Центры Бренстеда и Льюиса .....	76
3.2.1 Анализ образцов диоксида кремния.....	76
3.2.1.1 Метод ИК спектроскопии.....	76
3.2.1.2 Метод ЭСДО спектроскопии .....	84
3.2.2 Анализ образцов оксида алюминия и диоксида титана .....	86
3.2.2.1 Образцы оксидов алюминия .....	86
3.2.2.2 Образцы оксидов титана.....	88
3.2.2.3 Свойства поверхности .....	93
3.2.2.4 Льюисовские кислотные центры .....	95
3.2.3 Обсуждение результатов .....	98
3.3. Индикаторный метод и метод динамической рН-метрии.....	101
3.3.1 Метод динамической рН-метрии.....	101
3.3.2 Метод кислотно-основных индикаторов .....	103
3.3.3 Сопоставление результатов, полученных методами ИК спектроскопии, динамической рН-метрии и индикаторным методом.....	107
3.4. Структурное состояние наночастиц SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	108
3.4.1. Диоксид кремния.....	108
3.4.1.1 Результаты имитационного моделирования SiO <sub>2</sub> .....	109
3.4.2. Оксид алюминия .....	114
3.4.2.1 Особенности имитационного моделирования Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	114
3.4.2.2 Результаты имитационного моделирования Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	117
3.4.3. Механические характеристики аморфных наночастиц .....	126
3.5. Фрактальная размерность наночастиц .....	129

3.6. Выводы по главе 3.....	132
<b>Глава 4. Механические свойства сред с наночастицами на примере вязкости.....</b>	<b>134</b>
4.1. Экспериментальные измерения вязкости .....	136
4.2. Взаимодействие дисперсионной среды и наночастиц .....	139
4.3. Корректировка теоретического значения объемной концентрации .....	142
4.4. Зависимость вязкости от величины удельной поверхности.....	147
4.5. Величина присоединенного слоя.....	150
4.6. Измерение $\zeta$ -потенциала.....	152
4.7. Гидрофобные поверхностные группы .....	155
4.8. Обсуждение результатов .....	157
4.9. Выводы по главе 4.....	158
<b>Глава 5. Влияние наночастиц на полимерные композиты .....</b>	<b>160</b>
5.1. Воздействие наночастиц на полимер .....	160
5.2. Результаты измерений гидрофобных и гидрофильных образцов.....	163
5.3. Локализация наночастиц в отвержденном полимере.....	166
5.4. Влияние наночастиц на полимерную матрицу .....	169
5.5. Кинетика деформации смолы после микроиндентирования.....	174
5.6. Взаимосвязь взаимодействия наночастицы - дисперсионная среда и фрактальной размерности. ....	187
5.6. Выводы по главе 5.....	189
<b>Глава 6. Влияние наночастиц на свойства полимер-жидкокристаллических композитов .....</b>	<b>190</b>
6.1. Введение.....	190
6.2. Методики приготовления образцов и методы исследований.....	192
6.3. Модель анализа сигналов при переориентации молекул ЖК .....	194
6.4. Анализ перестроения ЖК при выключении управляющего поля .....	197
6.5. Анализ перестроения ЖК при включении управляющего поля .....	200
6.6. Анализ параметров ПДЖК.....	202

6.7. Выводы по главе 6.....	203
<b>7. Заключение.....</b>	<b>205</b>
Список литературы .....	208
Список основных публикаций по диссертации .....	249

## Введение

### Актуальность работы

Наночастицы являются особым классом материалов, который нашел широкое применение во многих отраслях промышленности и производства. В широкой степени их свойства изучены, выявлены возможности изменения характеристик материалов при допировании наночастиц. Однако оказывается, что структурные и текстурные свойства наночастиц с одинаковым химическим составом сильно различаются при вариации условий их синтеза [1–3], приводящих к изменению состава активных центров поверхности.

Внимание разработчиков новых материалов, а зачастую и исследователей, сконцентрировано на размере частиц и в какой-то мере распределении частиц по размерам. Их привлекает всё возрастающее влияние поверхности наночастиц, увеличивающееся при уменьшении их размера, приводящее к значительному, а часто и принципиальному отличию свойств композитов от свойств массивных материалов. Однако поверхность наночастиц может обладать локальными качественными отличиями, определяемыми условиями формирования частиц (условиями синтеза). Свойства поверхности (состояния атомов на поверхности наночастиц, их локальное координационное число, характер их взаимодействия с окружающей средой) при изменении условий синтеза могут заметно отличаться как от поверхности протяженного твердого тела, так и от поверхности других наночастиц. Поэтому исследование эффективности наночастиц, должно вестись при контроле методов их синтеза, и последующем сопоставлении полученных экспериментальных данных для наночастиц с данными для объемных материалов [4].

В связи с этим важной задачей является разработка методов прецизионного анализа распределения присутствующих на поверхности функциональных групп по структурным и энергетическим характеристикам.

Метод синтеза и его условия определяют характер взаимодействия атомов, порядок и условия их объединения в кластеры и всего процесса формирования наночастиц. Такие особенности могут возникнуть как на начальной стадии (нуклеации) образования молекулярных кластеров, так и их росте или при формировании новых зародышей [5]. При достаточно большой концентрации образованных кластеров, происходит их коагуляция и перестроение структуры кластеров, приводя к уменьшению поверхностной энергии, выделению тепла, и формируя новую систему (фрактальные кластеры).

На всех этих этапах формирование кластеров может происходить при различных условиях. Решающую роль в процессе роста частиц играет их взаимодействие с охлаждающим газом, который рассеивает теплоту для конденсации частиц [6]. Таким образом, изменения в условиях синтеза наночастиц, а тем более принципиальные отличия методов синтеза, приводят к получению наночастиц хотя и одинакового химического состава, но разной структуры, свойств, и что самое важное, разной эффективности их взаимодействия со средой, свойства которой наночастицы должны изменить.

В работах [3,7] было показано, что изменение условий синтеза наноразмерного диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) близкого размера приводит к изменению внешней формы агломератов частиц с плотноупакованной формой, характерной для аэросилов на ленточную форму, характерную для силикагелей. Дополнительно это создало условия для исчезновения  $(\text{OH})_2$ -групп и их трансформации в  $\text{OH}$ - группы, то есть существенно изменило активность поверхности частиц.

Накоплено достаточно много данных, посвящённых исследованию свойств поверхности как оксида титана, так и оксида алюминия, однако интерпретация донорно- акцепторных свойств носит иногда противоречивый характер. Например, количество Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) напрямую связано с изменением координационного числа алюминия, либо кислорода [8], зависящих условий от синтеза и процесса формирования поверхности. Может

также варьироваться и соотношение мостиковых и терминальных ОН-групп [9], хотя в целом интенсивность поглощения ОН-групп пропорциональна величине удельной поверхности [10].

Для макроматериалов свойства поверхности не столь значительны и существующая система кристаллических фаз точно определяет свойства исследуемого материала. Но в случае наноразмерных объектов роль кристаллической фазы не столь однозначна.

Во-первых, наночастицы могут быть смесью кристаллических фаз. Например, при синтезе наночастиц оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) плазмохимическим методом может получаться смесь  $\delta$ ,  $\theta$  и других аллотропных фаз  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Также они могут быть рентгеноаморфными и представлять собой смесь хаотически расположенных фаз, имеющих ближний порядок [11,12]. Так как у различных кристаллографических фаз поверхностная энергия отличается [13], то стабильность физико-химических свойств у таких частиц требует дополнительного анализа.

Во-вторых, этому вопросу физико-химических свойств поверхности наночастиц не уделено значительного внимания, а акцент делается, по аналогии с объемными материалами, на их чистоту и размер.

В-третьих, высокая удельная поверхность наноразмерных объектов повышает роль активности поверхности на фоне объемных характеристик материала. Вариация силы и плотности активных центров их поверхности, может создавать уникальные особенности по сравнению со свойствами объемного материала. Это могут быть количество и сила ЛКЦ или БКЦ [10,14], пористость поверхности, а также деформируемость и упругость кластеров, составляющих частицу. Всё это может кардинально отличаться от соответствующих величин не только на поверхности протяженного твердого тела, но и у наночастиц аналогичного химического и даже структурного состава.

Вопросы исследования высокодисперсных материалов возник в середине прошлого века, с момента начала их широкого внедрения в практику.



Естественно, что изначально в руках исследователей были методы, позволяющие определять только макроструктурные характеристики, в частности величину удельной поверхности, объем пор и т.д. В конце 80-х годов стали разрабатывать различные инструментальные методы, позволяющие анализировать тонкую структуру строения вещества на уровне атомов и молекул. К ним в первую очередь следует отнести методы спектроскопии –ИК, УФ, ЯМР, РФЭ, просвечивающей микроскопии, метод кислотно-основных индикаторов и т.д. В тоже время детальные методы исследования структуры наночастиц, в том числе использованные далее, не могут непосредственно установить взаимосвязь между ней и эффективностью взаимодействия наночастиц и среды. Свойства наноразмерных материалов не могут быть описаны на основе только квантовохимических расчётов отдельных кластеров и их групп. Так как их невозможно связать со свойствами материала ни на микро-, ни на макро-уровне. Ведь даже небольшое изменение структуры материала может приводить к изменению его физико-химических свойств [15].

Для разделения наночастиц, имеющих одинаковый химический состав, но различную структуру и, как следствие, различное взаимодействие с макросредой может быть использована фрактальная размерность, непосредственно связанная с условиями формирования кластеров. Численное моделирование [4,16–18] показывает, что изменения в условиях формирования наночастиц сказываются на величине фрактальной размерности кластера наночастиц. В газовой фазе основными параметрами, отражающимися на фрактальной размерности, являются температура, скорость охлаждения и природа среды. В растворах, дополнительно также появляются концентрация раствора, рН среды, наличие ПАВ.

В определенном смысле этот параметр подобен использованию удельной поверхности вместо распределения наночастиц по размеру на основе анализа фотографий просвечивающей микроскопии. Метод менее затратен и более практичен и может рассматриваться как простой параметр «особенности»

наночастиц определяемый условиями синтеза кластера. В дальнейшем он может определять отличие взаимодействия наночастиц с другими материалами.

**Цель работы** состоит в выявлении закономерностей изменения свойств наночастиц, полученных различными методами и их воздействия на свойства дисперсионной среды.

Для этого решаются следующие основные **задачи**:

1. Разработать физико-математическую модель, позволяющую учесть воздействие наночастиц на свойства дисперсионной среды и предсказывать вязкость Ньютонских наножидкостей, которая может изменяться в несколько раз, при сохранении химического состава, размера и фазы наночастиц.

2. Исследовать упрочняющее влияние наночастиц, полученных различными методами синтеза на свойства полимерных композитов (модуль Юнга и кинетику залечивания трещин) при сохранении химического состава, размера и фазы наночастиц.

3. Разработать модель перестроения нематических жидких кристаллов в капле полимер-диспергированных жидких кристаллов (ПДЖК), учитывающую влияние наночастиц на перестроение ЖК.

4. Исследовать свойства поверхности наночастиц  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , полученных несколькими способами и разработать методику предсказания эффективности воздействия наночастиц на свойства дисперсионной среды.

5. Определить корреляцию фрактальной размерности наночастиц с эффективностью их воздействия на дисперсионную среду и обосновать возможность использования фрактальной размерности для идентификации наночастиц.

### **Научная новизна**

1. Впервые разработана физико-математическая модель, учитывающая взаимодействие наночастица - дисперсионная среда, и позволяющая описать

экспериментальное изменение вязкости Ньютоновских наножидкостей в несколько раз, при сохранении химического состава, размера и фазы наночастиц.

2. Разработана методика определения вязкости наножидкости по модифицированному уравнению Бэтчелора на основе корреляции величины дзета-потенциала наночастиц и толщины присоединенного слоя наножидкости. В уравнение Бэтчелора введен дополнительный член, описывающий это взаимодействие, который становится незначительным при увеличении размеров частиц до 1 мкм.

3. Впервые по результатам исследования упрочнения и кинетики деформирования композита на основе эпоксидной смолы ЭД-20, показано, что влияние наночастиц, имеющих одинаковый химический состав, фазовую структуру и распределение частиц по размерам, зависит от свойств их поверхности. Так концентрация максимального увеличения модуля Юнга изменяется от 0.5 до 2 %масс, а время залечивания дефекта поверхности – от 30 до 300 с при использовании частиц, полученных различными методами синтеза.

4. Разработана двухпроцессная модель перестроения нематических жидких кристаллов в виде суммы двух экспонент, относящихся к поверхностной и объемной частям капли ПДЖК и на этой основе создан программный модуль для обработки получаемых данных.

Впервые показано, что при перестроении ЖК в поверхностной области капли показатель экспоненты возрастает в 4-5 раз, а при релаксации ЖК снижается в 15 раз, по сравнению с контрольными образцами. В то же время перестроение ЖК в объемной части капли не меняется в обоих случаях при допировании частицами.

5. Впервые выявлены отличия в силе Льюисовских и Бренstedовских кислотных и основных центров для наноразмерных  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , имеющих одинаковый химический состав, фазовую структуру и распределение по размерам. В частности,

- изменения сдвига частот ОН валентных колебаний SiOH от 87 до 79  $\text{см}^{-1}$  при адсорбции CO;

- изменения частот ЛКЦ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в диапазонах 1447-1455  $\text{см}^{-1}$  и 1604-1622  $\text{см}^{-1}$  при адсорбции пиридина;

- изменения частот БОЦ  $\text{SiO}_2$  в диапазонах 810-930  $\text{см}^{-1}$  при адсорбции CO.

На основе проведенного анализа выполнено ранжирование наночастиц с точки зрения их воздействия на дисперсионную среду.

6. Показано, что величина фрактальной размерности может быть использована как параметр идентификации наночастиц, максимум воздействия соответствует 2.25 для  $\text{SiO}_2$  и 2.6 для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Впервые показано, что величина фрактальной размерности увеличивается на 10% при росте величины удельной поверхности для  $\text{SiO}_2$  с 50 до 150  $\text{м}^2/\text{г}$  (испарение пучком электронов), и с 90 до 380  $\text{м}^2/\text{г}$  (пирогенный метод). Замена метода синтеза приводит к изменению величины фрактальной размерности до 30%.

### **Основные научные положения, выносимые на защиту:**

1. Физико-математическая модель, описывающая взаимодействие между наночастицами и дисперсионной средой и предсказывающая вязкость Ньютоновских наножидкостей на основе модифицированного уравнения Бэтчелора и величины дзета-потенциала наночастиц. Эта модель описывает экспериментальное изменение вязкости наножидкостей в несколько раз, при сохранении химического состава, размера и фазы наночастиц.

2. Результаты исследования влияния наночастиц на модуль Юнга и кинетику залечивания трещин полимерных композитов при изменении метода синтеза наночастиц с сохранением их химического состава, размера и фазы. В частности, обнаруженные различия в концентрациях частиц (от 0.5 до 2 % масс.), необходимых для достижения максимального эффекта упрочнения и времени восстановления деформации композита (с 30 до 300 с).

3. Двухпроцессная модель перестроения нематических ЖК в виде отдельного рассмотрения поверхностной и объемной частей капли ПДЖК, учитывающая влияние наночастиц на перестроение ЖК.

4. Результаты качественного анализа влияния свойств поверхности наноразмерных частиц  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ , синтезированных различными методами, на их воздействие на дисперсионную среду. Условия синтеза определяют состав и силу Льюисовских и Бренстедовских центров, соотношение которых дает возможность прогнозировать воздействия наночастиц на дисперсионную среду.

5. Величина фрактальной размерности наночастиц является индикатором силы их воздействия на дисперсионную среду, максимальный эффект которого соответствует частицам с величиной фрактальной размерности 2.25 для  $\text{SiO}_2$  и 2.6 для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Научная и практическая значимость работы.** Проведенные систематические исследования позволили установить и описать роль характеристик поверхности наночастиц в их взаимодействии с дисперсионной средой, в частности, в наножидкостях, полимер-диспергированных жидких кристаллах (ПДЖК), при упрочнении полимеров. Удалось создать модель увеличения вязкости наножидкостей, связанную с адгезией близлежащего слоя жидкости на поверхности частицы, модель прогнозирования вязкости, используя величину дзета-потенциала, а также модель изменения перестроения жидких кристаллов. Выявлена связь отличий поверхности наночастиц и значений фрактальной размерности с особенностями взаимодействия наночастиц и содержащих их материалов. Проведенное исследование позволяет проводить анализ наночастиц с помощью простых параметров, являющихся инструментом для прогнозирования технологических процессов. В рамках серийного производства для контроля качества и при разработке технологических процессов оказывается необходимо учитывать метод синтеза наночастиц,

ширину и форму распределения частиц по размерам, а также показатель фрактальной размерности.

Результаты диссертации использованы при выполнении следующих проектов: МинОбрнауки. № 8020 (руководитель – В.М. Фомин); МинОбрнауки. № 8885 (руководитель – С.П. Бардаханов, основной исполнитель – В.В. Сызранцев); МинОбрнауки, проект 16.1930.2014/К (руководитель – А.В. Номоев, основной исполнитель – В.В. Сызранцев), грант РФФИ 18-43-030012 (руководитель — В.В. Сызранцев).

**Достоверность полученных результатов** обеспечивается использованием стандартных экспериментальных методов изучения поверхностных и структурных свойств наночастиц, реологических свойств наножидкостей и других материалов и тщательным их тестированием, применением апробированных и теоретически обоснованных методов, систематическим тестированием разработанных моделей, сопоставлением полученных экспериментальных данных с результатами других авторов.

**Роль автора диссертации.** Работа содержит результаты исследований, проводимых автором в период с 2011 г. Все они были получены при непосредственном участии автора либо им лично.

Автор непосредственно проводил выбор направлений исследований и методов их реализации. Ему принадлежит основная роль в анализе и интерпретации результатов, формулировке выводов. Все результаты исследований получены и опубликованы при определяющем участии автора. Определение поверхностных характеристик наночастиц было выполнено совместно с д.х.н. Е.А. Паукштисом и к.ф.-м.н. Т.В. Лариной (раздел 3.2) и к.х.н. С.В. Мякиным (раздел 3.3). Работы по имитационному моделированию наночастиц (раздел 3.4) выполнены совместно с д.ф.-м.н. Ю.А. Абзаевым. Разработка модели присоединенного слоя наножидкостей (глава 4) выполнена совместно с к.ф.-м.н. К.В. Зобовым и к.ф.-м.н. А.П. Завьяловым. Экспериментальные исследования свойств композитных полимеров (глава 5)

проводились совместно с к.ф-м.н. Т.А. Брусенцевой и А.А. Филипповым. Экспериментальные исследования свойств жидких кристаллов (глава 6) проводились совместно с д.т.н. Г.М. Жарковой и к.ф-м.н К.В. Зобовым.

Апробация. Результаты докладывались на более 20 всероссийских и международных конференциях, в частности: International Conference on Advanced Nanocomposite for Construction Materials (2013), PARTEC (2013), NANOSMAT-USA (2014), Nanomaterials and Technologies (2014, 2016, 2019), Methods of Aerophysical Research (ICMAR) (2014), Advanced Materials Synthesis Process and Nanostructure (2016), Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы (2020), 12-й Всероссийский семинар "Физико-химия поверхностей и наноразмерных систем" (2022), Международном Симпозиуме «Нанофизика и Наноматериалы» (2022).

**Публикации.** По результатам диссертационной работы опубликованы 31 статей в научных журналах, входящих в Перечень ВАК, из них 23 статьи – в изданиях, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus.

**Структура работы.** Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 287 ссылок на публикации других авторов. Диссертация изложена на 254 страницах, включая 80 рисунков и 33 таблицы.

## Глава 1. Использование наночастиц для улучшения материалов и Особенности их синтеза. Обзор литературы

Поверхностная энергия может быть определена как избыточная энергия, то есть разница в энергии между частицей и таким же количеством атомов в бесконечно протяженном твердом теле. Нужно отметить, что это определение не учитывает, что разные кристаллографические плоскости групп атомов обладают разной поверхностной энергией [13], принимая во внимание только средние значения.

Согласно [19] поверхностная энергия  $\gamma$  может быть разделена на два члена: больший член, зависящий от состояния в твердом теле (химический вклад) - энергию связи, и на меньший член, определяемый напряженным состоянием в виде поверхностного напряжения (механический вклад).

Согласно оценке Толмена [20] поверхностная энергия частиц соотносится с энергией исходного материала как:  $\gamma_{\text{частиц}} = \gamma_{\text{сплошн}} / (1+4\delta/d)$ , где величина  $d$  - это диаметр частицы, а  $\delta$  - это длина Толмена, равная расстоянию между поверхностью натяжения и эквимолекулярной поверхностью.

В более общем плане можно предположить [21], что «поверхностная энергия пропорциональна количеству разорванных связей в поверхностных атомах (то, есть отношению координационного числа поверхностного атома к координационному числу внутреннего атома), умноженная на энергию одной такой связи». У наночастиц металлов и других объектов обладающих строгой кристаллической структурой эта оценка позволяет получить ряд параметров, например: температуру плавления наночастиц золота [22], алюминия [23], свинца [24], а также поверхностную энергию [25,26] и оценить другие термодинамические величины [27–29].

Между тем, ситуация с оксидными частицами более сложна так как они могут представлять собой смесь кристаллических фаз или быть рентгеноаморфными [11,12]. В этом случае расчет энергии поверхности с



различным электронным строением, пористостью, дефектностью и упругостью кластеров, составляющих частицу не возможен.

Дефекты поверхности и разнообразие кристаллических фаз являются основой для вариации активности поверхности наночастиц. Свойства поверхности могут быть описаны в терминах количества и силы кислотных центров Льюиса или Бренстеда (ЛКЦ и БКЦ) [10,14] и может значительно отличаться от соответствующих величин не только на поверхности протяженного твердого тела, но и наночастиц аналогичного химического и даже структурного состава. Вариативность свойств поверхности может быть выявлена методами ИК, УФ и т.д. спектроскопии. В тоже время детальные методы исследования структуры наночастиц, в том числе использованные далее, не могут непосредственно установить взаимосвязь между результатами, полученными спектроскопическими методами и эффективностью взаимодействия наночастиц и среды.

В работах [3,7] было показано, что изменение условий синтеза наночастиц  $\text{SiO}_2$  близкого размера привело к изменению внешней формы агломератов частиц с плотноупакованной формы, характерной для аэросилов, на ленточную форму характерную для силикагелей. Дополнительно это создало условия для исчезновения  $(\text{OH})_2$ -групп и их трансформации в  $\text{OH}$ -группы, то есть существенно изменило активность поверхности частиц. Например, количество ЛКЦ напрямую связано с изменением координационного числа алюминия, либо кислорода [8], или других элементов, составляющих оксид, зависящего от условий синтеза и процесса формирования поверхности.

Поэтому исследование наночастиц, а в особенности их электронной структуры, должно контролировать условия синтеза наночастиц, и проводиться при сопоставлении с данными для объемных материалов и их поверхностей [4].

С математической точки зрения эта ситуация может быть представлена в виде вариации длины Толмена, которая, как известно, не является постоянной, а при определенных обстоятельствах может быть даже отрицательной.

Соответственно можно предположить, что такая вариация возможна для наночастиц аналогичного химического и даже структурного состава.

Для дифференциации наночастиц, имеющих одинаковый химический состав и фазовую структуру, но различное состояние поверхности и, как следствие, различное взаимодействие с макросредой может быть использована фрактальная размерность, непосредственно связанная с условиями формирования кластеров.

Численное моделирование [4,16–18] показывает, что вариации в условиях формирования наночастиц отражаются на величине фрактальной размерности кластера наночастиц. При всей ее простоте, она позволяет определить особенности и силу связи между наночастицами и «оптимальную» (энергетически наиболее выгодную) форму их агломератов. Такую форму агломераты приобретают путем постепенной эволюции системы в направлении уменьшения энергии Гиббса с диссипацией избыточной энергии и приближением к состоянию равновесия. Она также отражает и особенности их взаимодействия с окружающей средой или материалом.

Дополнительным фактором здесь является вариация распределения частиц по размерам. Однородность частиц по форме и размерам приводит к большей упорядоченности наночастиц в пределах агломерата. В этом случае причиной агрегирования, которое понизит поверхностную энергию агрегата, являются слабые дипольные и капиллярные взаимодействия. Таким образом, значительную роль будет играть поверхностное натяжение, так как поверхностные атомы составляют значительную часть образовавшейся системы [30,31]. При определенных условиях возможно формирование как цепочечных структур, так планарных и объемных массивов. То есть, тип организации наночастиц и структура образующихся агломератов очевидно зависят от условий синтеза, распределения частиц по размерам, распределения плотности электронов поверхностных атомов, что в конечном итоге приведет к изменениям в силе их взаимодействия с дисперсионной средой.

В газовой фазе основными параметрами, управляющими фрактальной размерностью, являются температура, скорость охлаждения и природа среды. В жидкой фазе, в частности в растворах, существенными становятся также параметры концентрации раствора, рН среды и наличие ПАВ [18]. В определенном смысле параметр фрактальной размерности подобен использованию величины удельной поверхности вместо распределения наночастиц по размеру. Этот метод менее затратен и более практичен и может рассматриваться как простой параметр «особенности» наночастиц определяемый условиями синтеза кластера, который в принципе может определять особенности взаимодействия наночастиц с другими материалами [32,33].

Далее в краткой форме описаны вариативность влияния наночастиц на материал и наиболее распространенные методы синтеза наночастиц. В частности, отмечены особенности методов синтеза, способные влиять на структуру и состав поверхности получаемых наночастиц, приводящие к изменению силы взаимодействия последних со средой (вода, полимеры, и т.п.) в которую они диспергированы.

### 1.1. Влияние наночастиц на свойства материалов

В настоящее время полимеры используются во многих отраслях промышленности, включая биомедицину, батареи, керамику, композиты, магнетизм, упаковку для электроники, твердое топливо и клеи. Включение различных наполнителей [34,35] может значительно изменить такие свойства, как механическая прочность [36,37], термо- [38] и электропроводность [39], термическая стабильность [40], магнитные характеристики [41,42], огнестойкость [43,44] и другие свойства.

Распределение наночастиц в полимерной матрице зависит от адсорбции полимера на поверхности наполнителя, образования и разрушения агрегатов частиц наполнителя, структурообразования макромолекул полимера. Все эти процессы определяются как химическими свойствами полимера, так и

свойствами поверхности наполнителя, которые могут значительно отличаться для различных образцов вещества одного и того же химического состава в зависимости от условий его получения и обработки [45,46]. Свойства поверхности дисперсной фазы определяют процессы на границе фаз в гетерогенной системе: смачиваемость, адсорбционную способность, диспергируемость твердых веществ и агрегативную устойчивость суспензий [47–50].

В последнее время появились работы, связывающие свойства поверхности, в частности, кислотно-основные (донорно-акцепторные) со свойствами материалов [51,52], например древесно-полимерных композитов [53], клеевых соединений металлов с полимерами [54], коэффициентом трения поверхности [55], диэлектрических свойств материалов [56,57], свойств лакокрасочных [58] и других материалов [59–62].

#### 1.1.1. Диэлектрические материалы

Одним из важнейших направлений использования композитных материалов является создание электроизоляционных материалов, представляющих собой полимер, наполненный дисперсным диэлектриком, который применяются в качестве различных видов электроизоляции, при изготовлении эластичных пьезоэлектрических датчиков, толсто пленочных конденсаторов, в частности в электролюминесцентных источниках света. Управлять электрофизическими свойствами полимерных композиций можно как за счет изменения индивидуальных характеристик и соотношения компонентов, так и управляя распределением наполнителя в полимерной матрице.

В работах М.М. Сычева выявлена количественная взаимосвязь между кислотно-основными свойствами поверхности проводников, диэлектриков и люминофоров, а также электрическими и люминесцентными свойствами композитов на их основе (электропроводность, порог перколяции, тангенс угла диэлектрических потерь, диэлектрическая проницаемость, яркость свечения). В

частности, автором были изучены кислотно-основные свойства поверхности титаната бария и керамик ВС-1 и БЦН на его основе, а также их изменения в результате контакта керамик с растворителем и с растворами каучука СКН-40 и смолы АС. Установлены активные центры, по которым происходит наиболее интенсивное взаимодействие полимер – поверхность сегнетоэлектрика. Обнаружена количественная взаимосвязь между кислотно-основными свойствами поверхности твердотельного компонента и диэлектрической проницаемостью композитов на его основе. Также показана применимость для изученных систем модифицированной формулы Лихтенеккера, позволяющей прогнозировать диэлектрическую проницаемость композита в зависимости от кислотно-основных характеристик поверхности наполнителей [61].

Также, в работах [51,63] был описан эффект гидратации титаната бария с выдержкой в дистиллированной воде от 2 до 72 ч, и последующей сушкой при 100 °С. В результате гидролиза поверхности титаната бария, происходит значительное повышение диэлектрической проницаемости (ДП) композитов на его основе. В то же время последующее прокаливание материала приводит к обратному эффекту. Причиной, очевидно, является существенное изменение состава активных центров поверхности в результате обработки  $\text{BaTiO}_3$  водой. Анализ показывает корреляцию роста величины ДП и увеличения суммарного содержания Бренстедовских основных центров (БОЦ).

Другим примером является зависимость диэлектрической проницаемости композита и содержания Бренстедовских основных центров от дозы облучения титаната бария потоком электронов. При этом при облучении ДП может как возрастать, так и снижаться в результате изменения состава активных центров поверхности, а в целом электронно-лучевая обработка  $\text{BaTiO}_3$  позволяет повысить ДП композитов до 30 %.

Таким образом, межфазное взаимодействие наиболее интенсивно идет между БОЦ поверхности титаната бария и кислотными центрами полимера, вероятнее всего –ОН-группами.

### 1.1.2. Наножидкости

Первые исследования вязкости были связаны с эффективностью теплообмена наножидкостей, так как она очень важна при использовании их как теплоносителей, определяя характер течения и влияя на потерю давления в каналах при прокачивании. Несмотря на некоторые нежелательные факторы, такие как рост вязкости или снижение удельной теплоемкости, наножидкости рассматриваются как хорошие теплоносители даже в оборудовании с высокой плотностью энергии. Позднее появилось множество других приложений, в которых влияние наночастиц на реологию жидкостей носит исключительно положительный характер. Примером этого может служить активно развивающееся направление по управлению реологическими свойствами буровых растворов с помощью добавок наночастиц, рассмотренное ниже.

Сегодня известны множество работ, в которых изучали вязкость наножидкостей [64–69]. Большую часть экспериментов проводили на наножидкостях на водной основе, этиленгликоле, машинном масле с различными наночастицами оксидов металлов.

Однако несмотря на столь обширный экспериментальный материал, полученные результаты пока не систематизированы, к тому же часто противоречивы. Даже одновременное проведение серии специальных измерений более чем в тридцати лабораториях по всему миру не прояснили ситуацию с коэффициентом вязкости [70]. Основной проблемой здесь, по-видимому, было то, что предполагалось наличие зависимости коэффициента вязкости только от объемного содержания частиц, что привело к использованию наночастиц различной формы, в широком диапазоне их размеров (от 7 до 100 нм), но в достаточно узком диапазоне объемных концентраций наночастиц (от 0.17 до 3 %об.) Единственным выводом является тот факт, что коэффициент вязкости всех проанализированных наножидкостей в разы выше, чем это предсказывается теорией Эйнштейна [71]. Однако коэффициент увеличения вязкости  $A$  во всех

работах оказался различным. Для этиленгликоля с частицами  $\text{TiO}_2$  в работе [33] был получен коэффициент  $A = 10.6$ , а при допировании частицами  $\text{Cu}$  (200 нм) [72] коэффициент  $A$  оказался равен  $\approx 11$ . Для воды с частицами  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  со средним размером 67 нм был получен коэффициент  $A = 18.64$  [73], а с частицами  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [74] этот коэффициент был равен 7.3.

Опытным путем [64–69] было доказано, что традиционные формулы, реализованные для микрочастиц, не работают для наножидкостей, а эмпирические корреляции, предлагаемые различными исследовательскими группами, являются актуальными только для узкого диапазона условий работы. В частности, предполагается, что кроме объемной концентрации, существенное влияние также оказывают: форма, размер и материал частиц, взаимодействие между частицами, температура, скорость, тип потока жидкости, физические свойства как частиц, так и базовой жидкости. При этом какой-то единой теории, описывающей экспериментальные зависимости, не было получено.

Даже в вопросе зависимости вязкости от температуры для наножидкостей возникают неоднозначности. Так в работе [75] было показано, что относительная вязкость наносuspензий не зависит от температуры, а в [76] вязкость либо возрастает с ростом температуры, либо даже может наблюдаться её гистерезис [77].

Дополнительным усложняющим фактором является вопрос ньютоновского поведения жидкости, чему во многих работах не уделяется должного внимания. Например, в [78] показано, что наножидкости с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (100 нм) в диапазоне скоростей сдвига от  $10 \text{ c}^{-1}$  до  $1000 \text{ c}^{-1}$ , при объемной концентрации наночастиц до 6 % являются ньютоновскими. Аналогичные результаты были получены в [33] при измерении вязкости этиленгликоля с наночастицами титана, до 8 масс. %, в широком диапазоне скоростей сдвига и температур. Однако в работе [79] было показано псевдопластическое поведение воды с наночастицами  $\text{TiO}_2$ , в диапазоне объемных концентраций от 5 до 12 % и скоростей сдвига  $\gamma = 10 - 1000$

$\text{с}^{-1}$ . При этом по мере увеличения концентрации выше 10 %, наножидкости становились тиксотропными.

### 1.1.3. Буровые растворы

Одним из самых перспективных направлений использования наночастиц (НЧ) является создание интеллектуальных буровых растворов с заданными свойствами, которые могут удовлетворить жестким требованиям скважинных условий.

В результате исследований [80–82] было продемонстрировано, что добавка наночастиц различного размера и состава позволяет существенно улучшить реологию буровых растворов на водной основе. Например, 0.25 масс. % наночастиц  $\text{SiO}_2$  увеличивает предел текучести бурового раствора более чем в 2.5 раза. Кроме того, показано, что добавка наночастиц в буровой раствор значительно снижает величину фильтрационных потерь, приводит к значительному улучшению их антифрикционных свойств. Добавка наночастиц в буровой раствор существенно сказывается на качестве промывки скважины от шлама. Было продемонстрировано, что двухпроцентная по массе добавка наночастиц  $\text{SiO}_2$  в буровой раствор приводит к повышению эффективности промывки скважины от шлама почти на 20 %.

В работе [83] исследовали влияние НЧ  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  на улучшение реологических свойств и скорость извлечения сланца образца раствора на водной основе (РВО) при двух температурах (25 и 50 °С). Концентрации НЧ в базовом буровом растворе были установлены на уровне 0.01, 0.05, 0.1 и 0.5 масс.%. Результаты показали, что при добавлении НЧ пластическая вязкость (ПВ) основного бурового раствора заметно увеличивалась при обеих температурах. Установлено, что оптимальная концентрация всех НЧ для увеличения ПВ составляет 0.01 мас.%. Кроме того, при увеличении концентрации наночастиц  $\text{ZnO}$  и  $\text{SiO}_2$  до 0.5 мас.% значение предела текучести базового бурового раствора было значительно повышено примерно до 13.3 %. В



то время как при увеличении концентрации наночастиц  $\text{TiO}_2$  значения предела текучести бурового раствора были снижены до 23.5 и 20.2 % при 25 и 50 °C соответственно. Оптимальными концентрациями  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  и НЧ  $\text{SiO}_2$  для этой цели были 0.05, 0.01 и 0.1 %мас. соответственно. Более того, наночастицы  $\text{ZnO}$  и  $\text{SiO}_2$  при концентрациях ниже 0.05 %мас. показали наилучшие характеристики в отношении контроля потерь при фильтрации, что объяснялось более высокой стабильностью этих НЧ в водной среде. Кроме того, НЧ  $\text{SiO}_2$  вызывали самые высокие значения прочности геля через 10 с и 10 мин.

В работе [84] авторы оценили эффективность буровых растворов на основе суспензий Са-бентонита (до 7 %мас.) при диспергировании НЧ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в различных концентрациях (до 2.5 %мас.), для минимизации повреждения пласта в условиях высоких давления и температуры. Оказалось, что добавление  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  изменило реологию буровых растворов на основе бентонита при температурах до 200 °F (93 °C) за счет изменения предела текучести и пластической вязкости. Но добавление  $\text{SiO}_2$  снизило предел текучести при более высоких температурах. Испытания на старение при 350 °F (177 °C) в течение 16 часов показало, что реология бурового раствора на основе бентонита, содержащего  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , остается стабильной с незначительными потерями в структуре геля.

В работе [85] авторы исследовали влияние НЧ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и СаО в буровом растворе на масляной основе, на снижение повреждения пласта в пористой среде при 120 °F (49 °C). Оказалось, что образцы, содержащие НЧ СаО, умеренно увеличивали ПВ бурового раствора, а образцы, содержащие НЧ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , показали понижение предела текучести.

Таким образом, обзор литературы позволяет сделать вывод о возможности регулирования основных технологических и физико-химических свойств буровых растворов, как на водной, так и на углеводородной основе, в широких пределах с помощью добавок НЧ, не требуя высоких их концентраций. Однако объем исследований, количество физико-химических параметров и требования к аккуратности проведения экспериментов достаточно велики, что делает

систематизацию данных и формирование достоверной модели осуществимым только в перспективе.

#### 1.1.4 Жидкие кристаллы и прочие материалы

В работах Н.В. Каманиной показано, что допирование наночастицами формирует межмолекулярный комплекс с переносом заряда в среде жидких кристаллов (ЖК), приводя к образованию повышенных дипольного момента и поляризуемости, что, несомненно, связано со свойствами поверхности наночастиц.

Так в работе [86] было показано, что при проведении процесса сенсibilизации ЖК-матрицы наночастицами  $WS_2$  наблюдается сдвиг спектра пропускания в ИК-область при концентрации наночастиц 0.05– 0.1 % масс. Дальнейшее увеличение концентрации вводимого сенсibilизатора приводит к существенному уменьшению пропускания без каких-то явных спектральных пиков и полос в ИК-области. Вероятно, при этих концентрациях НЧ  $WS_2$  происходит процесс межмолекулярного комплексообразования между молекулой ЖК и наночастицей за счет разрыва одной из тройных связей CN-группы у ЖК.

Вероятнее всего, процесс взаимодействия между ЖК-матрицей и введенным сенсibilизатором  $WS_2$  связан с созданием дополнительного дипольного момента, ростом параметра порядка с возможным переходом в квази-сметическую мезофазу, а, следовательно, и с изменением поляризации среды, что было объяснено ранее для ЖК с фуллеренами, а также для полиимидных и пиридиновых композиций [87–91].

Аналогичные исследования [92,93] по влиянию добавок наночастиц  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2:Y_2O_3$ ,  $Nd_2O_3:Y_2O_3$  на свойства ПДЖК показали, что электрооптические характеристики композитов зависят от химического состава добавляемых наночастиц, их концентрации и условий их получения. Допирование наночастиц

влияет как на физико-химические свойства материала, так и на его морфологию и ориентацию жидких кристаллов в полимерной матрице. Показано, что присутствие в материале оксидов редкоземельных элементов снижает управляющее поле переориентации жидких кристаллов, а в случае композитов, содержащих нанопорошок  $Y_2O_3$ , допированный  $CeO_2$ , увеличивается контраст при переориентации жидких кристаллов в электрическом поле.

Эффективное проникновение фармацевтических препаратов на основе нанотехнологий в клетки-мишени крайне желательно для достижения высокой терапевтической эффективности при минимизации побочных эффектов. В работе [60] исследованы пути клеточной интернализации двух магнитных наночастиц (МНЧ) оксида железа, различающихся по химическому составу поверхности. Результаты показали, что путь проникновения МНЧ в клетки сильно зависит от химического состава поверхности МНЧ. В то время как МНЧ, покрытые сывороточным бычьим альбумином, проникали в клетки посредством клатрин-опосредованного эндоцитоза, кавеолин-опосредованный эндоцитоз или липидные рафты преимущественно участвовали в интернализации МНЧ, покрытых полиэтиленгликолем. То есть, управление строением поверхности может способствовать повышению эффективности доставки наночастиц в клетки организма.

### 1.1.5 Керамика

Еще одним из направлений наноматериаловедения является создание плотной или оптически прозрачной керамики, получаемой из наноразмерных порошков. Получение мелкозернистой плотной керамики с однородной структурой позволяет расширить ее применение во многих областях, например, в конструктивных элементах двигателей, режущих инструментах, биокерамике (в качестве покрытия имплантатов), коррозионно- и износостойких покрытиях, изоляторах с высокими диэлектрическими свойствами и т.д. [94–99].

Предполагается, что различная нанокерамика будет обладать некоторыми уникальными характеристиками, например, сверхпластичностью [100].

Особые усилия направлены на сохранение возможно меньшего зерна в конечном продукте. Отличия между нанокристаллическими и крупнозернистыми материалами в упругих, демпфирующих, прочностных, тепловых, электрических, магнитных и диффузионных свойствах обусловлены не только малым размером зерен в нанокристаллических материалах, но и особым состоянием поверхности или границ зерен в них. Известно, что развитие дислокаций задерживается на границах зерен. Соответственно, чем меньше размер зерен керамики и чем больше развита зернистая структура, тем прочнее керамика, в результате чего возможно создание пластичной керамики. Кроме того, в такой керамике возможно проявление новых оптических, фильтрующих и других свойств.

Применение мембранных методов разделения газовых и жидких смесей (таких, как  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ , и  $\text{O}_2/\text{N}_2$ ) перспективно во многих областях техники, позволяя существенно сократить материальные и временные издержки процессов фильтрации [98,99,101–104]. Очень перспективным, а кроме того дешевым и технологически простым методом получения нанопористой керамики, применяемой для мембранных методов, является спекание её из наноразмерных частиц. Кроме того, возможно создание керамики с открытой пористостью, фильтрационными и сепарационными свойствами которой можно управлять.

Повышенным интересом обладает пористая керамика на основе  $\text{ZrO}_2$  [97–99]. обещающая высокую вязкость разрушения в результате трансформационного упрочнения, которая может быть использована как в промышленных, так и в медицинских приложениях. Высокая активность наноразмерных частиц при спекании обеспечивает необходимую прочность межчастичных контактов при наличии пористости. Сходное поведение было

позднее продемонстрировано также для нанофазной керамики, включающей  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  [105].

Миниатюризация техники требует создания новых оптических материалов из плотной оксидной нанокерамики. (например,  $\text{YSZ}:\text{Yb}^{3+}$ ) с высокими показателями преломления, изменяющимися в широких пределах (до 2.2 и более), для использования в микрообъективах цифровых фотокамер, оптических приборов, а также в качестве термостойких прозрачных материалов для окон химических и физических реакторов, высокотемпературных печей, космических аппаратов и др. [106]. Увеличение электросопротивления и диэлектрической проницаемости отмечали в нанофазных керамических материалах как результат наличия мелких частиц. Например, наночастицы  $\text{TiO}_2$  по сравнению с обычными зернами значительно эффективнее поглощают ультрафиолетовый свет [107,108]. Интерес представляет также керамика  $\text{YSZ}:\text{Yb}^{3+}(\text{Cl})$  с кубической структурой, полученная золь-гель методом в водных растворах нанодисперсных (1–2 нм) цирконийсодержащих гидроксочастиц [109]. При прокаливании керамики в диапазоне от 850 до 1650 °С происходит изменение интенсивности поглощения УФ излучения в нескольких областях. Например, при прокаливании образцов керамики до 1650 °С увеличивается интенсивность поглощения в области выше 23000  $\text{см}^{-1}$  и сохраняется наличие двух областей сильного поглощения: до и после 39 000  $\text{см}^{-1}$  [109].

Компактирование нанофазных порошков осуществляется значительно легче, чем компактирование аналогичных субмикронных частиц [110]. Для избежания роста частиц образцы должны спекаться при более низких температурах за время, достаточное для удаления остаточной пористости и установления когерентности границ зерен. Удачное спекание увеличивает твердость материалов, при этом снижение твердости при спекании вызывает соответствующий рост зерен. Экспериментально было доказано [111], что нанофазные порошки уплотняются с более высокими скоростями, чем это происходит у промышленных (субмикронных) частиц.

В результате маленького размера частиц и пор нанокристаллические порошки спекаются до более высоких плотностей, чем их обычные аналоги, полученные при той же температуре. Кроме того, нанокристаллические порошки по сравнению с обычными порошками достигают такой же плотности при более низких температурах, что устраняет необходимость использования высоких температур [111]. Например, обычный SiC спекается трудно, однако введение некоторых добавок, таких как бор и углерод, облегчает процесс уплотнения. При этом ультра-зернистый порошок SiC может спекаться при пониженных температурах и уплотняться без введения каких-либо добавок [112].

В тоже время, получение таких существенных преимуществ керамики может быть затруднено при отсутствии контроля за свойствами поверхности наночастиц, из которых она изготавливается. В результате размер зерен керамики, размер пор, прочностные ее свойства могут значительно отклоняться от запланированных [113,114], что требует контроля этого вопроса.

## 1.2. Методы получения нанопорошков

Основные методы, используемые при получении наночастиц оксидов приведены в таблице 1.1 и будут описаны в данном разделе.

Таблица 1.1 – Методы получения наночастиц оксидов

Метод	Вариант метода
Физические методы	
Высокоэнергетическое разрушение	Механическое измельчение
	Лазерная абляция
	Электрический взрыв проводников
Испарение и конденсация	В вакууме
	В инертном газе

	В реакционном газе
	В воздухе
Химические методы	
Использование химических реакций	Золь–гель метод
	Аэро–золь–гель метод
	Метод осаждения
	Метод гетерофазного взаимодействия
Электрохимические методы	Электролиз Электроэрозия Электрохимическое генерирование

### Физические методы получения наночастиц оксидов

#### Механохимический метод

Механическое измельчение материала это самый простой (идеологически), и достаточно распространенный метод получения малых частиц [115]. Он основан на измельчении исходного материала в мельницах различных видов: шаровых, планетарных, вибрационных, и т.п. В качестве его разновидности необходимо упомянуть вибропомол [116]. Процесс дробления может занимать от нескольких часов до нескольких суток (до 300 часов в [117]) в зависимости от мощности устройства, свойств материала и желаемого размера получаемых частиц.

Наночастицы, получаемые методами механического измельчения, имеют различную форму, или смесь форм — равноосные, пластинчатые, чешуйчатые и т.д. Размер частиц достигает десятков нанометров и зависит от условий и длительности их получения [117].

Такие методы активно используют для получения мелких фракций сложных комплексных веществ, например, карбидов бора, тугоплавких сплавов, композитных материалов. Ограничением здесь является твердость измельчаемых материалов, требующая предельных значений для мелющего оборудования, возможность загрязнения исходного материала в процессе помола, невозможность получать очень мелкие порошки (в частности менее 50 нм [118]), а также стремительное падение производительности метода начиная с некоторого размера частиц. Кроме этого, распределение частиц по размерам оказывается широким.

Аналогичную методику используют в группе методов интенсивной пластической деформации (ИПД), к которой относятся следующие методы [117]:

- кручение под высоким давлением;
- равноканальное угловое прессование (РКУ-прессование);
- метод всестороннейковки;
- равноканальная угловая вытяжка (РКУ-вытяжка);
- метод «песочных часов»;
- метод интенсивного трения скольжением.

Нужно отметить, что частицы сохраняют исходную кристаллическую структуру вещества, которой лишаются частицы газофазных методов. Поэтому такие методы распространены при помоле сложных, комплексных, в том числе органических веществ. Кроме того, для таких частиц часто используют механическую активацию, которая может придавать частицам особые свойства, в частности дополнительный поверхностный заряд.

Метод электрического взрыва проводников



Один из вариантов производства наночастиц металлов это метод электрического взрыва проводников [119–122]. Между двумя электродами протягивается тонкая проволока диаметром 0.1-1 мм и импульсно подается высокое напряжение, достигая плотности тока  $10^4$ - $10^6$  А/мм. В результате проволока разогревается и испаряется, образуя в процессе конденсации, нанопорошок. Чтобы избежать окисления металлов, всю процедуру проводят в вакууме или в инертном газе.

Частицы имеют размер от 5 до 1000 нм, сферическую форму и блочное строение. Отмечается высокая активность таких частиц, обусловленная большими значениями запасенной внутренней энергии, что требует пассивации полученных наночастиц в атмосфере инертных газов [123]. Как и в механохимическом методе, частицы сохраняют исходную кристаллическую структуру вещества. Ограничением метода является необходимость наличия электрической проводимости материала, то есть диэлектрические и полупроводниковые материалы не могут быть получены данным методом.

#### Лазерные способы испарения

Короткоимпульсная лазерная абляция твердых материалов в жидкости приводит к возникновению в жидкости взвеси наночастиц [124–127]. При плотности мощности лазерного импульса, превышающей порог режима абляции, происходит вырывание части материала с поверхности образца и светящейся плазмы вместе с разлетающимися твёрдыми и жидкими частицами (аэрозоля). Таким образом, удаляемый с поверхности материал остается в окружающей его жидкости. Генерация наночастиц возможна при использовании лазерных импульсов различной длительности, что влияет на итоговый размер частиц и их распределение по размерам. При длительности импульса менее 1 нс образование наночастиц сопровождается возникновением самоорганизующихся наноструктур на поверхности мишени [128,129]. Их средний поперечный размер намного

меньше диаметра пятна лазерного излучения на мишени, а размер частиц может лежать в диапазоне от 6 до 100 нм [130].

Лазерный способ характеризуется низким коэффициентом передачи энергии в испаряемое вещество и соответственно низкой производительностью [131], [132]. Создание современных мощных CO<sub>2</sub>-лазеров повысило производительность этого метода до 230 г/час [133], что позволяет использовать этот метод для практических приложений.

В качестве особенностей метода можно указать на исключительно высокую активность частиц при спекании, а также возможное сохранение исходной кристаллической структуры вещества. Кроме того, возможно покрытие наночастиц поверхностными группами непосредственно в процессе производства [134]. Существенным недостатком лазерного испарения является большая отражательная способность ряда материалов (металлы и металлические сплавы), что значительно снижает производительность метода.

#### Высокотемпературный гидролиз (метод газофазного синтеза)

Данный метод является самым первым методом синтеза наноразмерных частиц, разработанным ещё в середине прошлого века. Метод основан на химическом горении распылённой смеси (высокотемпературный гидролиз), сжигаемой в пламени, из продуктов которого формируются наночастицы. Этот способ применяется для промышленного производства ограниченного набора веществ: диоксида кремния, оксида алюминия и диоксида титана [135]. Для других материалов метод до сих пор не реализован.

В процессе реакции, сформировавшиеся в пламени твердофазные зародыши, покидают её и, попадая в холодную область агломерируют, создавая практически идеальные шарообразные частицы аморфного кремнезема. Такая схема синтеза является общей для газофазных методов. Так получают частицы SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> размером от 7 до 100 нм с узким распределением по размерам,

которые могут нести на поверхности как гидрофильные, так и гидрофобные группы.

#### Плазмохимический метод

Широко распространенным методом получения наночастиц является переконденсация металлов или соединений в высоко- или низкотемпературной плазме [115]. Получаемые частицы имеют размер от 20 до 100 нм и обладают высокой активной поверхностью из-за большого количества дефектов кристаллической решетки. Кроме того, наночастицы имеют широкое дисперсионное распределение, причем значительная его доля лежит в области 1000 нм из-за жидко-капельного механизма формирования частиц.

Специфика метода (избыточный электронный заряд) позволяет создавать нанообъекты со сложной структурой типа карбидов, нитридов, оксидов, силицидов, а также фуллеренов [136,137].

Однако широкое распределение частиц по размерам вплоть до крупных частиц 1-5 мкм, а также присутствие посторонних примесей [138], ограничивает применение данного метода.

#### Электронно-лучевые способы

Создание ускорителей электронов с высокой мощностью пучка позволило использовать их для испарения различных материалов и получения нанодисперсных частиц. Этот метод позволяет достичь высоких температур в малых по размеру областях, а также оперативное управление процессом из-за возможности регулировки мощности и быстрого перемещения луча. Плотность мощности может лежать в диапазоне: от 100 Вт/см<sup>2</sup> (при нагреве поверхности) до 10 МВт/см<sup>2</sup> (при испарении материала) [139–145]. В случае малой мощности пучка необходимым фактором является наличие вакуума в камере испарения [146].

Этим методом могут быть получены наночастицы широкого диапазона материалов из числа металлов и простых оксидов, стабильных или обратимо разлагающихся при интенсивном нагреве [140]. В результате быстрой конденсации и охлаждения получают рентгеноаморфные частицы со средним размером менее 20 нм, с узким распределением по размерам [143,147]. Преимуществами метода являются высокий КПД из-за прямого преобразования электрической энергии в тепловую, и химической чистоты процесса. Для синтеза наночастиц чистых металлов используют инертные атмосферы, например, аргона.

Ограничением метода является невозможность получения сложных материалов, например, солей, сложных сплавов, органических веществ и т.п.

#### Химические методы получения наночастиц оксидов

##### Золь-гель методы

Данный класс методов используется при получении широкой гаммы наночастиц, в том числе благородных металлов и сложных комплексных соединений [135,148]. В данном методе готовят растворы необходимых элементов, и через регулирование рН раствора и температуры создают соответствующие термодинамические условия осаждения. После этого дисперсная система переводится из жидкого коллоидного состояния в дисперсное. Метод достаточно сложен в реализации и требует специфических условий для каждого осаждаемого материала реакции. Для синтеза большинства веществ требуются сложные компоненты и контроль коагуляции. Осаждение геля должно проводиться в тщательно контролируемых условиях, например, термостатировании, контроле концентрации электролитов и т.д. Несоблюдение этих условий приводит либо к укрупнению (коагуляции) частиц, либо к образованию истинных растворов.

Основным достоинством данного метода является высокая селективность, что позволяет получать стабилизированные наночастицы с очень узким

распределением по размерам. Кроме того, при точном соблюдении параметров получения, могут образоваться наночастицы со специфической поверхностью, например, дендритной формы или многослойные частицы типа ядро-оболочка [149,150]. Также возможно покрытие наночастиц различными поверхностными группами и придание им особых электрохимических свойств.

#### Аэро-золь-гель метод

Аэро-золь-гель метод [151] заключается в том, что компоненты, присущие обычному золь-гель методу, распыляются из коаксиальных сопел, позволяя получить частицы с размером от 5 до 100 нм.

### 1.3. Образование наночастиц

В работе [152] объединены современные результаты по исследованиям синтеза наночастиц газофазными методами, на примере которых можно наиболее ясно представить вариацию условий синтеза. В процессе формирования наночастиц [152] можно выделить несколько стадий, которые в зависимости от условий, протекают одновременно или последовательно (рисунок 1.1).

1) Нуклеация: образуются первые молекулярные кластеры (зародыши), способные к дальнейшему росту.

2) Рост зародышей за счёт конденсации молекул на их поверхности.

Если концентрация паров становится слишком низкой, то самые мелкие кластеры могут распадаться.

3) Коагуляция в крупные кластеры: конденсация не только молекул, но и маленьких кластеров друг с другом. Происходит уменьшение поверхностной энергии за счет столкновения и перестроения маленьких кластеров, выделение тепла, приводя к плавлению кластеров.

4) Агломерация: твёрдые частицы собираются в более крупные структуры под действием сил Ван-дер-Ваальса, не образуя прочных химических связей.

Чтобы процесс формирования кластеров протекал последовательно, как показано на рисунке 1.1, необходимо медленное изменение параметров в области формирования кластеров и низкая степень пересыщения пара. Тогда описанные стадии будут разнесены по времени [153]. Но на практике газофазных методов, чтобы ограничить рост размера частиц, проводят интенсивное охлаждение пара при помощи инертного газа [31,149,150,154–158]. В зависимости от скорости теплопотери испаренным материалом, эти стадии могут протекать локализовано в пространстве и практически одновременно в разных областях зоны испарения. При высоких скоростях охлаждения паров быстро достигается и высокая степень пересыщения [31,155–159]. То есть, становится невозможно выделить различные стадии процесса синтеза кроме финальной агломерации, тем самым усложняя возможность контроля за характеристиками получаемых частиц.

Такая высокая чувствительность процесса синтеза и формируемых им нанообъектов к условиям в области реакции, приводит к плохо предсказуемой вариации свойств поверхности нанообъектов, в частности поверхностной энергии, их формы и размеров. Например, высокая скорость охлаждения создает большую неоднородность температуры в зоне реакции, рост кластеров не успевает завершиться, и частица как бы замерзает в метастабильном состоянии, имея соотношение поверхностной и объемной энергий не достижимое при медленном охлаждении.

В случае синтеза наночастиц из растворов, схема формирования аналогична (рисунок 1.1.), но главную роль начинают играть другие факторы. Например, размер, распределение частиц по размерам и морфология наночастиц, сильно зависят от концентрации прекурсора, температуры, длительности реакции и pH среды [160]. Результаты по образованию наночастиц в растворах

[24] показывают, что время формирования наночастиц можно регулировать в частности за счет изменения рН среды и природы растворителя.

Конечно для других, например, механохимических, электровзрыва, золь-гель методов такая прямая зависимость неочевидна, но и в их случае вариация параметров синтеза может привести к изменению соотношения поверхностной и объемной энергий. Если же сравнивать весь спектр, даже самых популярных методов, то это различие становится очевидным.

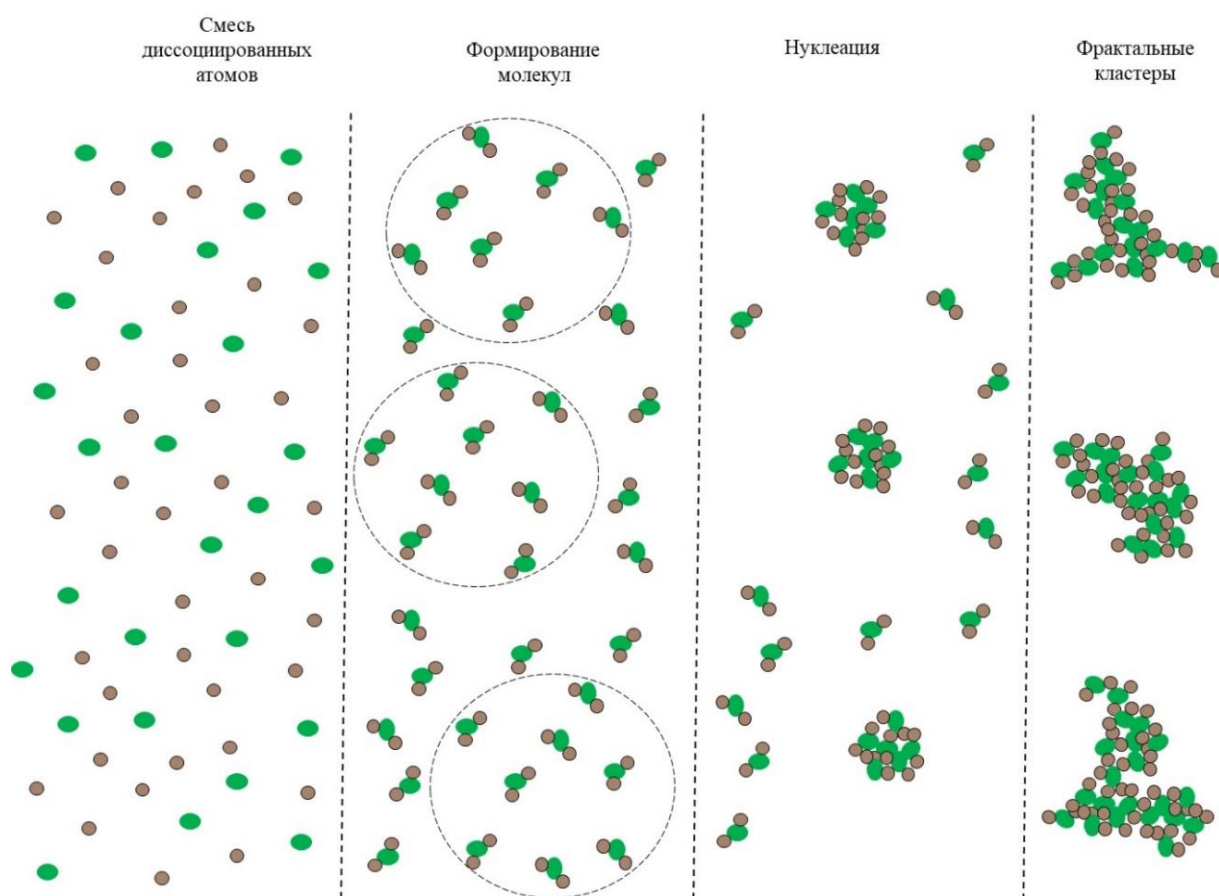


Рисунок 1.1 – Процесс формирования наночастиц (этапы)

#### 1.4. Фрактальность нанокластеров

Когда растущий агрегат достигнет формы метастабильного изомера (тетраэдр, пятиугольная бипирамида, икосаэдр и т.д.), то ее дальнейший рост замедляется ввиду трудности закрепления атомов на плотноупакованные грани [6]. Поэтому для конденсации может оказаться более выгодным не рост

имеющихся, а возникновение новых зародышевых кластеров, которые быстро адсорбируют свободные атомы. Поэтому количество центров конденсации растёт, кластеры приобретают пространственно сложную форму, приводя к возникновению нового типа кластеров - фрактальных кластеров, которые являются объединением первичных кластеров[18].

Фрактальная размерность представляет собой показатель несовершенства системы и может отобразить распределение электромагнитных полей у агломератов наночастиц, характеризуя тем самым их возможность взаимодействия с дисперсионной средой.

#### 1.4.1. Численное моделирование

Экспериментальное определение изменения условий формирования кластеров для разных методов синтеза наночастиц очень трудоемкая, если возможная, процедура. Кроме того, заранее трудно представить, как могут повлиять технологические нюансы на свойства будущих наночастиц. Поэтому здесь особую роль отводится методу численного моделирования, позволяющему выделять специфические особенности методов синтеза, давая возможность анализа свойств конечных наночастиц.

В работах [159,161,162] была разработана модель гетерогенных сред учитывающая теплопроводность, теплообменные процессы механического контакта между кластерами, конденсацию, испарение и коагуляцию капель материала при столкновениях, аналогичных синтезу в газофазных методах. В качестве экспериментального аналога был использован метод испарения электронным пучком меди в атмосфере аргона [163].

Другой вариант численного моделирования — это метод молекулярной динамики, который дает возможность исследовать многие процессы при наличии правдоподобных потенциалов взаимодействия между атомами. Основной его трудностью является значительное количество вычислений. По этой причине моделировать можно только конденсацию паров простых молекул,



например металлов в атмосфере инертных газов [164]. Более сложные молекулы имеют более сложные потенциалы взаимодействия, что сильно увеличивает вычислительную нагрузку.

Этим же определяется небольшое число атомов доступное для моделирования, что не дает учесть все аспекты формирования частиц. Например в [16,165–168] моделируется конденсация 85 тыс. атомов, что позволяет проводить сравнение с экспериментом в более широких пределах. Однако на практике наночастицы состоят примерно из 4-5 млн. атомов при размере ~50 нм. То есть, в настоящее время метод молекулярной динамики может быть использован только для изучения начальной стадии синтеза – нуклеации. Либо исследователь вынужден начинать расчет с некоторого «ненулевого» положения, исследуя следующие этапы формирования частиц [31,169].

Для получения результатов на более поздних стадиях формирования кластеров необходимо учитывать заранее заданные параметры: способ их формирования, характер движения объединяющих его частиц и характер взаимодействия частиц (вероятность прилипания). Для упрощения расчетов рассматриваются две основные модели формирования из которых получаются все остальные модели [18,170].

1) Модель ДЛА (диффузионно-лимитируемая агрегация), предполагает, что рост фрактального кластера происходит за счет постепенного прилипания исходных молекул или кластеров к образованному начальному фрактальному кластеру.

2) Модель ККА (кластер-кластерная агрегация) предполагает двухстадийность формирования кластера: первая стадия состоит из образования мелких кластеров, а вторая — включает их объединение в более крупный кластер [17]. Обе модели предполагают, что вероятность прилипания первичных частиц близка к единице.

3) Модель РОКА (кластерная агрегация с ограничением реакционной способности) учитывает возможность слабого прилипания кластеров. Такая

агрегация приводит к более глубокому проникновению первичных частиц (кластеров) друг в друга и способствует образованию более компактных кластеров.

Формирование кластера может происходить даже после нескольких контактов атомов [18,170]. Это приводит к повышению фрактальной размерности кластера. Такая вариативность условий синтеза и чувствительность к ней фрактальной размерности может сделать её эффективным инструментом в классификации наночастиц.

Таким образом, компьютерное моделирование дает возможность проанализировать чувствительность реальных наноструктур к вариации целого ряда параметров: изменению структуры кластера, размеров первичных и конечных частиц, вероятности слипания, скорости диффузии, формы траектории движения частицы, которые отражаются на изменении параметра фрактальности.

Например, в работе [171] было проведено моделирование с помощью безрешёточной кластер-кластерной агрегации в которой использовалась как трансляционная, так и вращательная диффузия. Было показано, что если вращательная диффузия много быстрее, чем трансляционная, то кластеры будут вести себя как гиперсферические частицы и мы получим линейную структуру ( $D=1.0$ ). В работе также был рассмотрен переход от агрегации без вращательной диффузии к случаю, когда вращение очень велико и оказалось, что с увеличением доли вращательной диффузии фрактальная размерность растёт. Кроме этого, было показано, что рост размера кластера также приводит к увеличению фрактальной размерности.

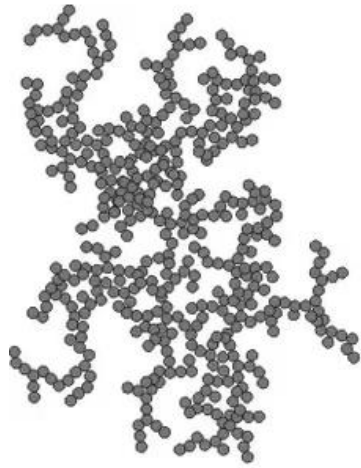
Авторами работы [172] было проведено моделирование процесса образования кластеров при вариации вероятности слипания и разрыва связей. С ростом константы разрушения связей фрактальная размерность плавно снижается с 1.52 до 1.47. Результаты со случайным разрывом связей показывают очень небольшой эффект. Учет, как разрыва связей, так и процессов структурной

реорганизации приводит к  $D = 1.75$ . Чтобы достичь  $D > 2.1-2.2$  необходим более интенсивный процесс реорганизации кластера.

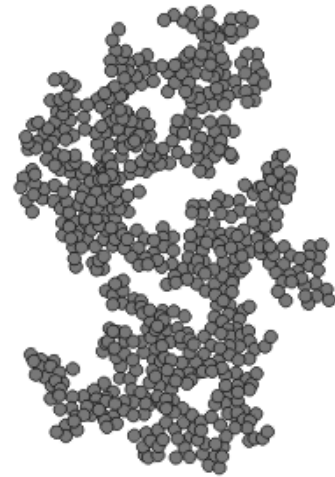
Важные обобщения расчетов моделирования процесса формирования наночастиц приведены в работе [17]. Ниже представлена таблица из работы [17], где приведено сопоставление фрактальности кластеров в зависимости от модели слипания, характера траектории движения и размерности пространства (таблица 1.3). Сопоставление форм кластеров, образуемых при этих условиях представлено на рисунке 1.2. Необходимо отметить, что фрактальная размерность имеет наименьшее значение для ККА-модели, которое повышается при ослаблении межчастичного взаимодействия в РОКА-модели [18].

Эксперименты по синтезу наночастиц в растворах [9,160] показывают, что время формирования фрактального кластера определяет механизм его образования. На начальной стадии (до нескольких минут) происходит кластер-кластерная агрегация с вероятностью прилипания 100% (ККА). Фрактальная размерность такого кластера равна 1.75. При более продолжительном процессе роста (часы или сутки), обусловленном изменением pH среды, в процесс агрегации включаются кластеры с меньшей вероятностью прилипания, которые на первой стадии не смогли агрегировать. То есть, реализуется РОКА-механизм формирования вместо ККА. Фрактальная размерность такого кластера возрастает до 2.05.

Аналогичная ситуация возникает при изменении других параметров, например, природы растворителя. Так, при криохимической соконденсации паров серебра [160] была получена разная фрактальная размерность наночастиц при вариации растворителя:  $D=1.9$  (диаметр 16 нм, растворитель - изопропанол), 1.7 (диаметр 21 нм, растворитель ацетонитрил) и 1.5 (диаметр 9.4 нм, растворитель толуол).



ККА-модель



РОКА модель

Рисунок 1.2 – Две модели образования фрактального кластера

Таблица 1.3. Фрактальная размерность кластера, образовавшегося при разных способах агрегации твердых частиц [17]

Модель агрегации		Размерность пространства	
Тип образования	Характер движения частиц	D = 2	D = 3
Кластер-частица	Прямолинейная траектория	2	3
	Броуновское движение	1.68 ±0.02	2.46 ±0.05
Кластер-кластер	(ДЛА-модель) Прямолинейная траектория	1.54 ±0.03	1.94 ±0.08
	Броуновское движение (ККА-модель)	1.44 ±0.04	1.77 ±0.03
	(РОКА-модель)	1.55 ±0.03	2.02 ±0.06
	(РОКА-модель) для	1.60 ±0,01	2.11 ±0.02

	полидисперсной смеси		
--	----------------------	--	--

Таким образом, вариация фрактальной размерности наночастиц отражает изменение условий и механизма их формирования, хотя до настоящего момента прямой непосредственной зависимости не получено, так как, процесс формирования фрактальных кластеров является многопараметрическим и зависит от структурообразующих, и от кинетические факторов [18].

В [173] было исследовано изменение размерности от давления инертного газа в котором происходит испарение, которое приводило к изменению размера синтезированных частиц кобальта и их фрактальной размерности (Таблица 1.4.). Меньшее значение  $D$  соответствует большему размеру частиц. Агрегаты частиц исключительно одномерны в определенном диапазоне длины, при превышении которого происходит их ветвление.

Таблица 1.4. Изменение параметров наночастиц и их кластеров при изменении давления в камере синтеза [173]

Давление, Торр	Тип частиц	R, нм	D
< 0.6	Отдельные частицы, очень мелкие кластеры	< 8	1.9- 2.05
От 0.9 до 8	Кластер-кластерная агрегация	< 8	1.41
От 8 до 10	Со-магнитный диполь, при меньших размерах - парамагнетик	> 8	1.35

Агрегация магнитных частиц кобальта при химическом осаждении значительно выше, чем в газофазном испарении [174], по-видимому, благодаря отталкивающим силам двойного электрического слоя.

В работе [175] было показано, что для лазерной абляции тугоплавких металлов агрегация наночастиц почти не зависит от её условий, хотя и отмечено, что размер агрегатов зависит от мощности лазера.

Интересная попытка сопоставления структуры наночастиц диоксида кремния трех методов синтеза (полиморфизм) была предпринята в работе [3]. Структурный анализ позволил изучить изменение поверхностных свойств кластера в зависимости от его размера. В частности, было показано, что кластеры аэросилов имеют плотную структуру, имеющую основным фрагментом тетраэдр  $\text{SiO}_4$ . У их малых кластеров на поверхности располагаются  $(\text{OH})_2$ -группы, тогда как с ростом его размера они вытесняются  $\text{OH}$ -группами с шагом  $4 \text{ \AA}$ , а сами кластеры приобретают ленточный вид. Таким образом, в процессе взаимодействия наночастиц с внешними объектами могут участвовать сразу несколько поверхностных групп, приводя к различному результату.

Таким образом, изменение условий соединений молекул в наночастицу отражается на величине фрактальной размерности и может быть выявлено достаточно простой методикой на основе фотографий просвечивающей микроскопии.

## Глава 2. Материалы и методы их исследования

### 2.1. Исследованные наночастицы, методы их синтеза.

Для исследования были использованы наночастицы диоксида кремния, оксида алюминия, диоксида титана, как наиболее широко представленные в практических применениях и имеющие широкую гамму методов их синтеза. Исследованные наночастицы представлены в таблице 2.1. Наименования образцов состоит из двух букв: первая – метод синтеза (например, L-жидкофазный (liquid phase)), вторая – материал (например, s- диоксид кремния (silica)).

Таблица 2.1 – Исследованные наночастицы

Метод синтеза (производитель)	Материал	Наименование в диссертации
Испарение материала электронным пучком [11]	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>	Ts, Ta, Tt
Пирогенный метод (Evonik Industries (Германия))	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>	As, Aa, At
Жидкофазный метод (Nanjing XFNANO Materials Tech Co., (Китай))	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ls, La
Плазменно-дуговой метод (Plasmotherm (Россия))	SiO <sub>2</sub>	Ps Pa
Метод химического осаждения (Sumitomo Chemical (Япония))	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (AKP50)	Sa
Метод электрического взрыва проволочки [176] («Перспективные материалы» (Россия))	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	Ea

Метод химического осаждения (NanoChemical Inc., (Южная Корея))	TiO <sub>2</sub>	Kt
---	------------------	----

На рисунке 2.1 представлены ПЭМ фотографии образцов наночастиц диоксида кремния упомянутых выше. Рисунок 2.2. содержит ПЭМ фотографии наночастиц оксида алюминия, а рисунок 2.3 – диоксида титана. Видно, что порошки состоят из смеси крупных, средних и очень малых частиц (до 5 нм), что отражается на распределении частиц по размерам.

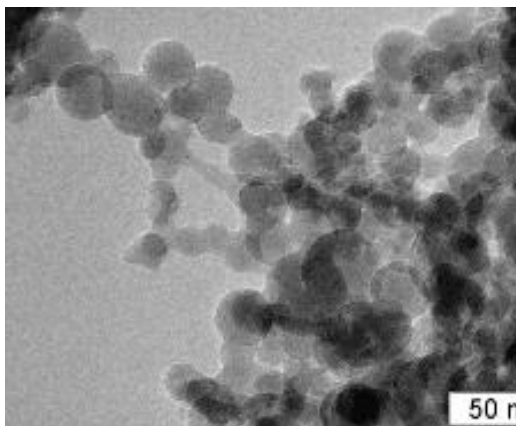


Рисунок 2.1.а – Наночастицы Ts

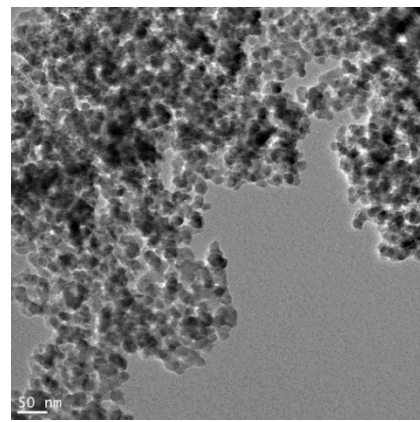


Рисунок 2.1.б. – Наночастицы Ls

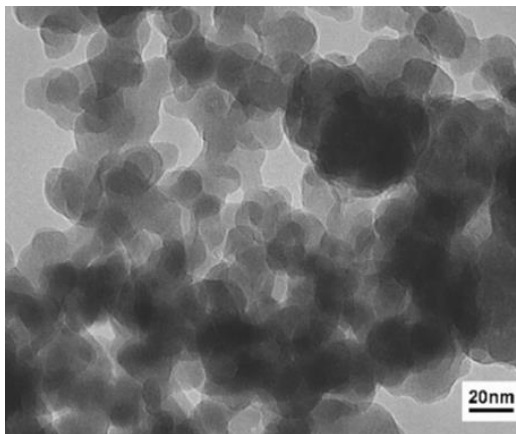


Рисунок 2.1.в – Наночастицы As

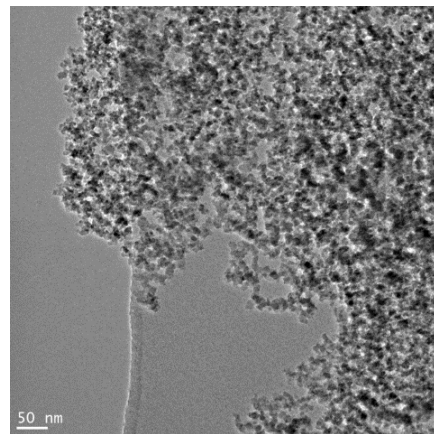


Рисунок 2.1.г – Наночастицы Ps



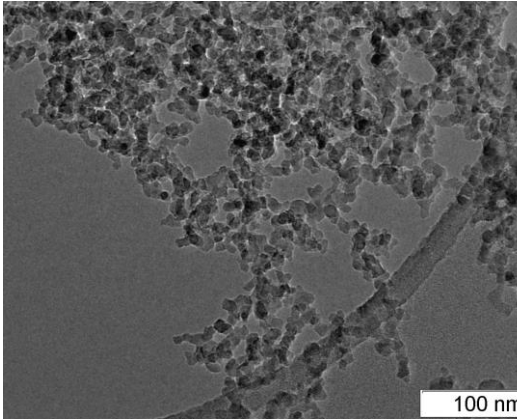


Рисунок 2.2.а – Наночастицы Аа

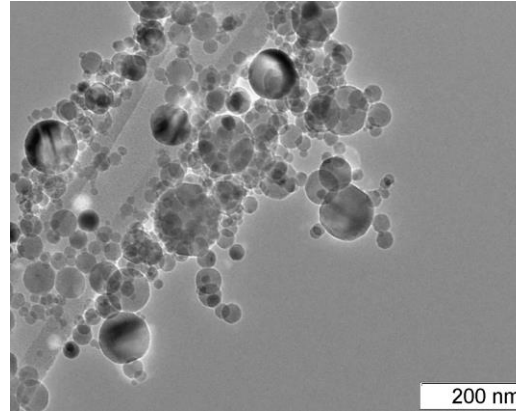


Рисунок.2.2.б – Наночастицы Та

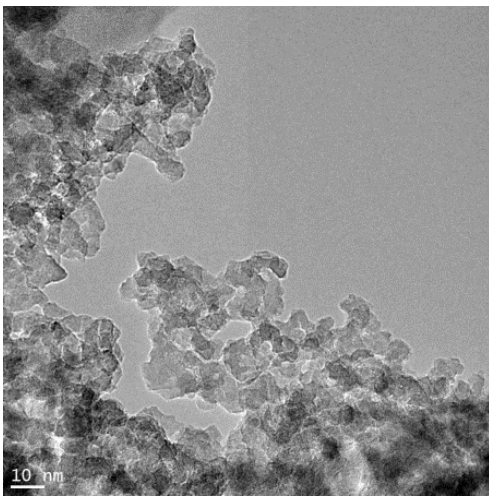


Рисунок 2.2.в – Наночастицы Ла

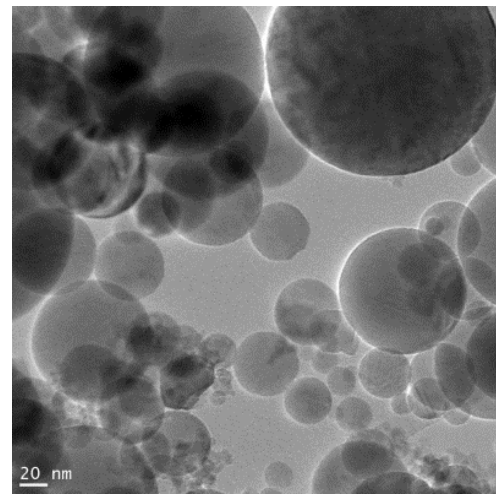


Рисунок 2.2.г – Наночастицы Еа

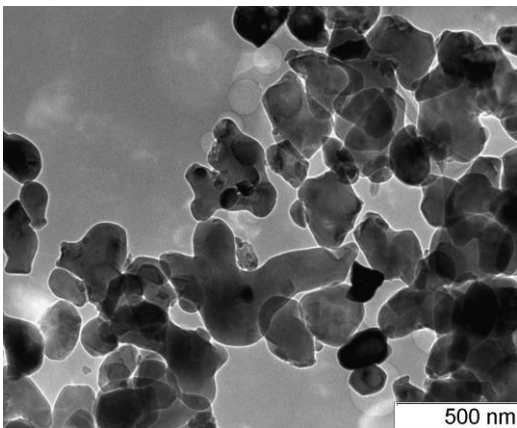


Рисунок 2.2.д –Наночастицы Sa

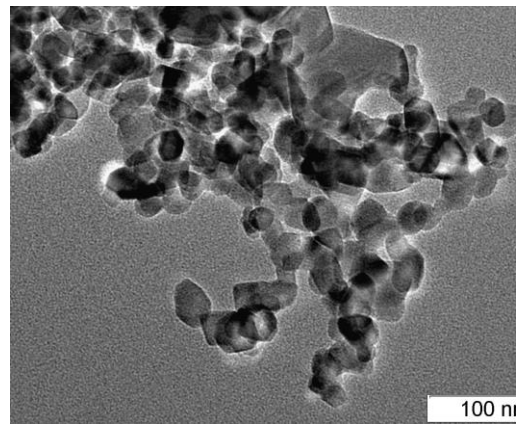


Рисунок 2.3.а – Наночастицы At

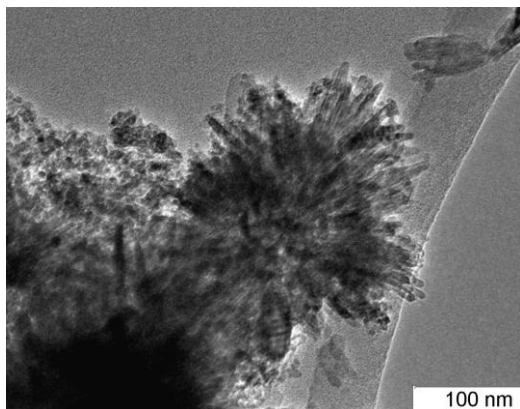


Рисунок 2.3.б – Наночастицы Кт

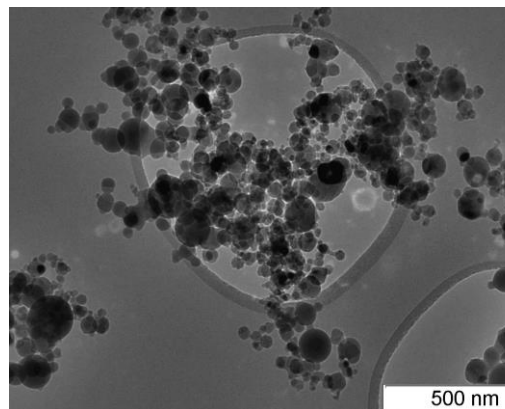
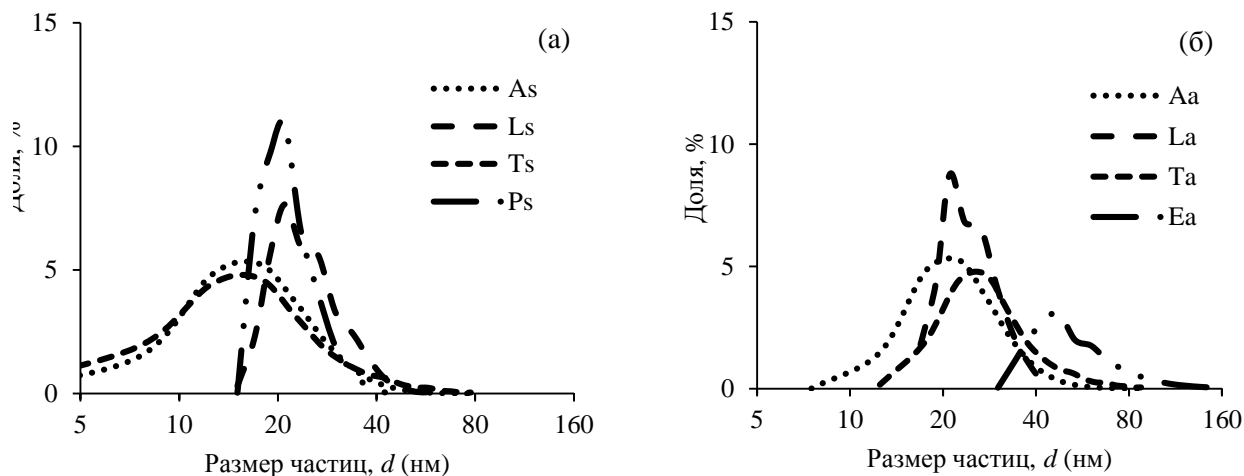


Рисунок 2.3.в – Наночастицы Тт

Из фотографий видно, что частицы кроме сферической формы могут иметь ромбовидную, игольчатую, а также неправильную формы. На основе фотографий были построены распределения частиц по размерам, которые имеют близкий вид.

Рисунок 2.4 – Распределение наночастиц по размеру: (а)  $\text{SiO}_2$ ; (б)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 

Распределение частиц по размеру и величина удельной поверхности наночастиц определялись по результатам просвечивающей электронной микроскопии (Jeol (Япония)), методом динамического рассеяния света (Shimadzu SALD 7500) и методом БЭТ (Sorbi-M (Россия)). На рисунке 2.4 представлены

распределения частиц со средними размерами около 25 нм, для частиц Ea средний размер – 55 нм.

## 2.2. Методика гидрофобизации

Основные результаты раздела 2.2 были получены в работе [177].

### 2.2.1. Методика гидрофобизации поверхности наночастиц

Установка для гидрофобизации нанопорошка диоксида кремния представлена на рисунке 2.5.

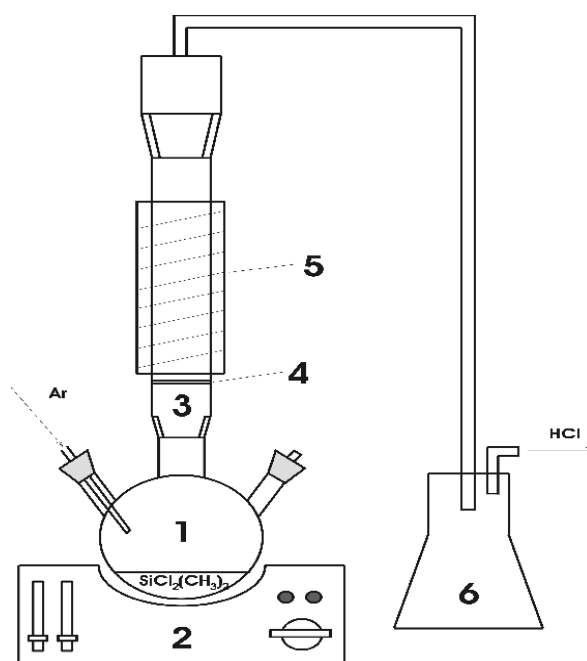


Рисунок 2.5 – Установка для гидрофобизации наночастиц. 1. Колба с  $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$  2. Нагреватель 3. Проточная емкость с наночастицами 4. Сетчатая перегородка 5. Нагреватель проточной емкости 6. Уловитель оставшегося  $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$

В работе была использована следующая процедура гидрофобизации наночастиц Ts и As:

1. Загрузка в установку 8-10 г. гидрофильного  $\text{SiO}_2$

2. Продувка установки аргоном для удаления кислорода.
3. Прогрев установки до температуры 70°C ( $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$  кипит при 71°C).
4. Прогрев трубы с порошком до температуры – 120-200°C (варьировали в разных опытах).
5. Аргон постоянно подавали, доставляя пары  $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)_2$  к обрабатываемому порошку.
6. Процесс замены гидрофильных групп на поверхности порошка на гидрофобные контролировался по наличию кислой реакции универсального индикатора, на выходе из системы.

В зависимости от параметров процедуры были получены следующие результаты обработки (таблица 2.2.):

Таблица 2.2 – Режимы гидрофобизации и итоговое содержание углерода в образцах

Частицы	Температура порошка, °C	Время выдержки, часов	Содержание углерода, %	Примечание
Ts	150	8	1.2	Без перемешивания
Ts	150	16	3.2	Без перемешивания
Ts	200	16 + 8 часов просушки	2	Перемешивание через 24 часа
As	150	16	5.7	Без перемешивания

### 2.2.2. Анализ спектров гидрофобизованных порошков

Для контроля полноты замещения исходных OH-групп на  $\text{CH}_3$  при процессе гидрофобизации были изучены два образца  $\text{SiO}_2$ -1B (Ts) и  $\text{SiO}_2$ -2C (Tsf – гидрофобизованный Ts).

Образцы были прокалены в вакууме при температуре 500°C в течение 1

часа. CO адсорбировали при давлении 10 торр и температуре 77К. Спектры регистрировали при температуре 77 К на спектрофотометре FTIR 8300 SHIMADZU-с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$  и накоплением 100 сканов.

Концентрацию OH групп определяли из интегральной интенсивности ( $A[\text{см/г}]$ ) полосы  $3750 \text{ см}^{-1}$  с использованием коэффициента интегрального поглощения ( $A_0$ ) мкмоль/см, по формуле

$$C [\text{мкмоль /г}] = A/A_0$$

Аналогично измерена концентрация метильных (изобутильных) групп с использованием коэффициента поглощения  $3.25 \text{ мкмоль/см}$ . Зарегистрированные ИК спектры представлены на рисунках 2.6-2.8.

Из рисунков 2.6-2.8 видно, что в исходном образце имеются изолированные SiOH группы ( $3750 \text{ см}^{-1}$ ) и два типа водородно-связанных OH групп с частотами  $3684$  и  $3600 \text{ см}^{-1}$  (рисунок 2.6.). Концентрация изолированных OH групп составляет  $185 \text{ мкмоль/г}$ . Гидрофобизация привела к полному исчезновению изолированных SiOH групп (остаточная концентрация  $3.5 \text{ мкмоль/г}$ ). Водородно-связанные группы отмечены в области  $3660 \text{ см}^{-1}$ . В спектрах появилась интенсивная полоса  $2970 \text{ см}^{-1}$  и слабая полоса  $2910 \text{ см}^{-1}$ , которые можно отнести к антисимметричным и симметричным валентным колебаниям метильных групп, соответственно.

Анализ деформационных колебаний метильных групп, ИК спектры которых приведены на рисунке 2.7. позволяет сделать вывод, что они находятся в составе фрагментов  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ . Это следует из того, что в ИК спектрах отсутствуют полосы, которые можно отнести к  $\text{CH}_2$  группам (полоса  $1460 \text{ см}^{-1}$ , полосы  $2850$  и  $2950 \text{ см}^{-1}$ ), а для метильных групп в области  $1400 \text{ см}^{-1}$ , наблюдается две компоненты  $1404$  и  $1415 \text{ см}^{-1}$ . (Возможен вариант  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) Концентрация фрагментов  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$  составляет  $170 \text{ мкмоль/г}$ , то есть в рамках точности измерений (15-20%) равна количеству исходных OH групп.

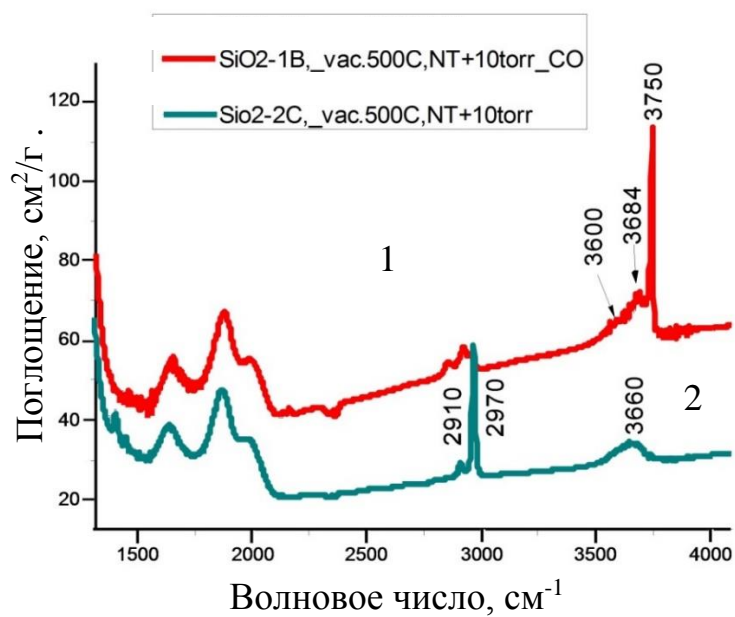


Рисунок 2.6 –Сопоставление гидрофильных (красный, номер 1) и гидрофобных (зеленый, номер 2) образцов

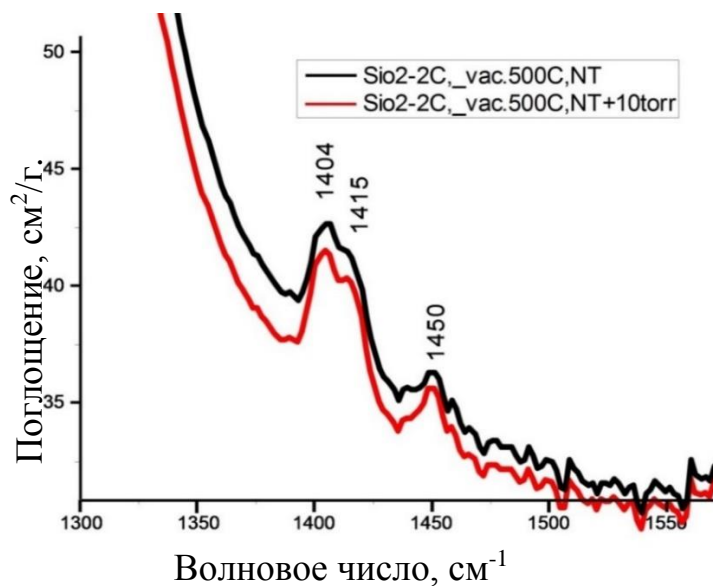


Рисунок 2.7 – ИК спектры образца  $\text{SiO}_2\text{-2C}$ , снятые до и после адсорбции  $\text{CO}$  в области деформационных колебаний  $\text{CH}_3$  групп

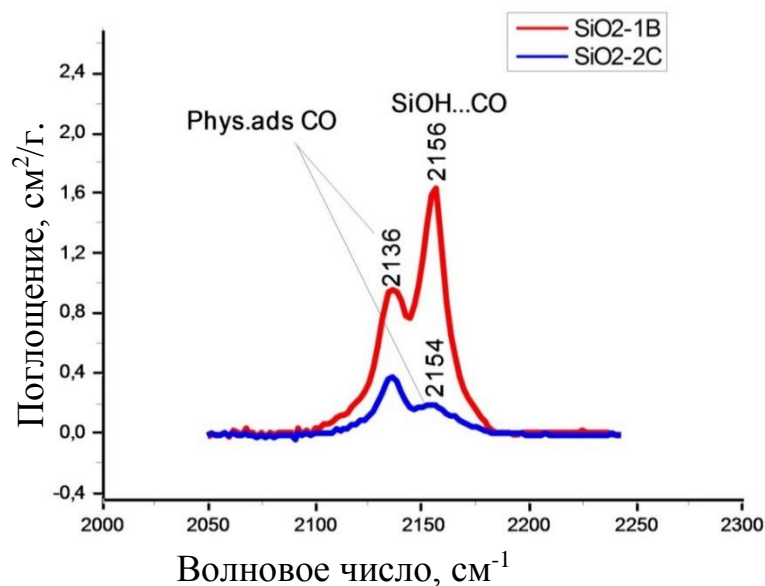


Рисунок 2.8 – ИК спектры CO, адсорбированного на исследованных образцах при 77К и 10 торр

Спектры адсорбированного CO (рисунок 2.8.) показывают, что для исходного образца основная часть CO адсорбируется на SiOH группах (полоса 2156 см<sup>-1</sup>), а на гидрофобизированном образце CO находится в форме физической адсорбции (полосы 2136, 2154 см<sup>-1</sup>). Наличие этих двух компонент показывает, что молекулы CO в значительной степени сохранили вращательные степени свободы.

### 2.3. Формирование дисперсионных сред

Раздел выполнен при исполнении Гранта Минобрнауки №8020 (2012).

В качестве дисперсионной среды использованы эпоксидные смолы ЭД-20 (Россия) и DER 330 (The Dow Chemical), а также дистиллированная вода. Измерения вязкости проводили на ротационном вискозиметре «Smart» (Fungilab) и реометре MCR 52 (Anton Paar (Австрия)) в диапазоне температур от 25 до 50 °С для смол. Для воды измерения проводили при температуре 25 °С. Все

измерения вязкости проводили в течение двух часов после диспергации, после остывания наножидкости.

### 2.3.1 Метод диспергации наночастиц в материалы

Основными проблемами при изготовлении дисперсно-наполненных композитов являются равномерное распределение и диспергация частиц наполнителя, дегазация эпоксидно-полиимидной матрицы.

Известно, что в процессе диспергации порошков в любые дисперсные среды вместе с порошками вовлекается значительное количество воздуха. Его наличие, очевидно, сказывается на прочности получаемых композитных материалов, препятствуя созданию прочных межфазных связей между полимером и наполнителем.

Для эффективной диспергации в работе использовали ультразвуковой диспергатор Bandelin Sonopuls HD 3200 (22 кГц), либо УЗ ванна Сапфир 500 (Россия). Время воздействия ультразвукового генератора выбирали экспериментально. При времени меньшем выбранного происходило помутнение смолы (распределение наполнителя) и появлялись центры пузыреобразования. После десяти минут активного роста воздушных пузырей, их возникновение заметно ослабевало.

Для упрощения процедуры диспергации, нанопрошки вводили в смолу при температуре 50-60<sup>0</sup>С, что в несколько раз снижало вязкость смолы. Данная температура поддерживалась в заданном диапазоне в процессе работы.

Однако, как предполагалось, и как показали исследования методом фотон-корреляционной спектроскопии на анализаторе Brookhaven 90Plus, воздействие ультразвука приводило к разбиванию агломератов в получаемой дисперсии смолы и нанопорошка. На рисунке 2.9 приведены результаты распределений частиц для порошка Ts20 ( $d_{\text{средн}}=18\text{нм}$ ). Видно, что при простом механическом перемешивании порошка в смоле формируются крупные агломераты со средним диаметром примерно в 25 раз больше исходного порошка. Воздействие



ультразвука приводит к постепенному разбиванию агломератов и после 15 минут воздействия их размер перестает уменьшаться. Этот размер, по-видимому, определяется балансом сил связи частиц в агломератах и противодействующего ультразвукового поля. В данном случае средний размер агломератов составил 56 нм, что только в 3 раза больше размера исходных частиц.

Для усиления эффекта выхода воздушных пузырей из смолы было предложено использовать процесс вакуумной дегазации получаемой дисперсии.

Процесс вакуумной дегазации состоял в том, чтобы путем понижения давления вакуумным насосом в объеме, в котором находилась смола, создать условия для выхода воздуха принесенного диспергированным порошком. За счет этого в объеме смолы активно формировались воздушные пузыри, удаляемые вакуумным насосом (рисунок 2.10).

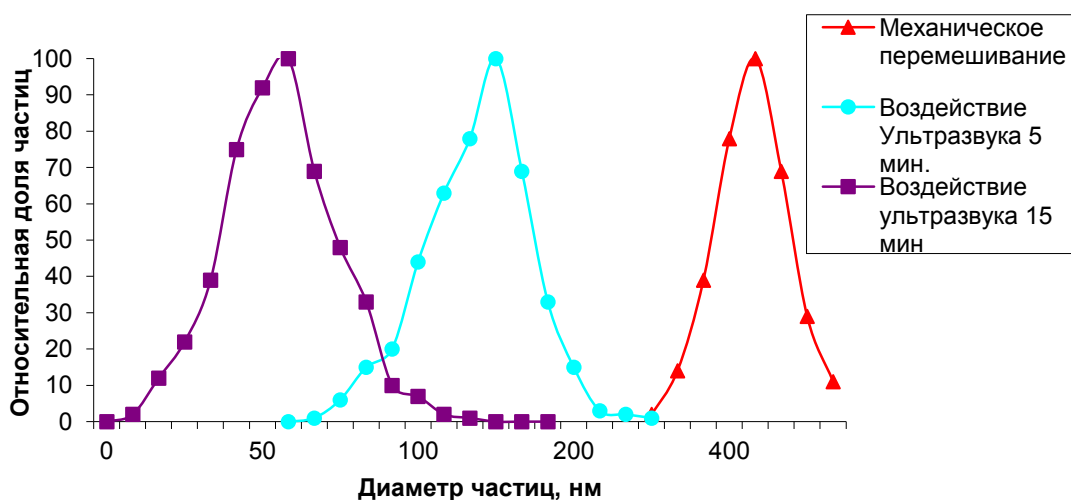


Рисунок 2.9 – Распределение частиц, диспергированных в смоле от их размера в зависимости от длительности ультразвукового воздействия

Для ускорения диспергации, процесс вакуумной дегазации совмещался с процессом ультразвуковой обработки. При таком совмещении вязкость смолы падала, кавитация усиливалась и ускорялось движение пузырьков к свободной границе. Кроме этого, понижение давления способствовало более эффективному выделению воздуха из смолы и из агломератов.

Наиболее активным процесс образования воздушных пузырей был в течение первых 5-7 минут. В течении последующих 30 минут происходило снижение его интенсивности, после чего образование пузырей практически прекращалось, и они визуальны не наблюдались в смеси. Таким образом, было решено проводить откачку до момента прекращения появления пузырей.



Рисунок 2.10 – Активный выход пузырей воздуха в процессе вакуумной дегазации эпоксидной смолы ЭД-20 содержащей наночастицы Ts150

## 2.4. Методы оптической спектроскопии

Кроме описанных ниже методов, в работе также использовались рентгеноструктурный анализ, рентгенофазовый анализ, атомно-силовую микроскопию и некоторые другие методы анализа материалов.

### 2.4.1 Сущность и преимущества метода

Спектральный анализ излучения в оптической спектроскопии занимает одно из важнейших мест в исследованиях состава и свойств материалов спектр излучения, которых лежит в диапазоне 2-10 мкм [178]. Как оказывается в нем

расположено большое количество колебательно–вращательных переходов различных молекул, встречающихся в окружающих нас материалах. Кроме того, этот метод не зависит от наличия у материала кристаллической решетки, что расширяет область его применения для исследования наночастиц.

Основой метода является анализ взаимодействия электромагнитного излучения и вещества, когда происходит возбуждение молекул и атомов (ионов) излучением в инфракрасной, ультрафиолетовой или видимой областях [10].

Как известно полная энергия молекулы складывается из электронной, колебательной и вращательной:  $E_{\text{пол}} = E_e + E_v + E_r$ . Электронная энергия имеет величину порядка эВ с частотами  $\omega_e \sim 10^{14} \div 10^{15}$  Гц. Колебательная энергия определяет периодические изменения межъядерного расстояния и имеет величину порядка  $10^{-1} \div 10^{-2}$  эВ на частотах  $\omega_v \sim 10^{12} \div 10^{14}$  Гц. Вращательная энергия характеризует вращательное движение молекулы  $\Delta E_r$  и имеет величину порядка  $10^{-3} \div 10^{-4}$  эВ с частотами  $\omega_r \sim 10^{11} \div 10^{12}$  Гц.

Фурье анализ электрического сигнала преобразует интерферограмму в спектр, т.е. представляет сигнал как функцию длины волны. Любой сигнал можно представить в виде суперпозиции монохроматических волн с разными частотами  $\omega_n$  и амплитудами  $C_n$  (ряд Фурье). Если функция не периодична, то она представляется в виде интеграла Фурье по монохроматическим волнам.

К основным преимуществам ИК Фурье – спектроскопии [179] относят ее высокую разрешающую силу, быстроту сканирования, точность определения волновых чисел.

Одна из важнейших задач, возникающих при исследовании свойств поверхности материалов, состоит в определении состава дефектов, существующих на поверхности. Это могут быть двойникование кристаллической решетки, отклонение от идеальной поверхности, например, ступеньки, впадины и т.п. Главным фактором здесь является то, что поверхностные атомы имеют другое координационное число, отличное от атомов в объеме материала, их электронная структура искажается, возникает возможность создания

дополнительной валентной связи с атомами дисперсионной среды. Технически это выражается в виде ЛКЦ, сформированных координационно-ненасыщенными катионами металла в разном координационном окружении, например, атомами кислорода. Кроме того, выделяют основные центры в виде атомов кислорода оксида или атомов кислорода из ОН групп. В ряде случаев обнаруживаются фосфатные, нитратные, сульфатные и другие группы, возникающие как примеси из атмосферы.

Каждой такой связи между атомами соответствуют свои частоты колебаний, выявляемые в ИК спектре. Например, ОН группы выделяются в ИК спектрах по полосам поглощения в области  $3400-3800\text{ см}^{-1}$ , нитраты и сульфаты в области  $1390-1410\text{ см}^{-1}$ , фосфатные группы в диапазоне –  $2100-2300\text{ см}^{-1}$  [10].

Разработано множество методов анализа поверхностных свойств материалов на основе ИК-спектроскопии [10] необходимых для анализа материалов:

- Измерение спектров адсорбированных молекул;
- Определение концентрации молекул и поверхностных комплексов;
- Идентификация поверхностных центров;
- Характеризация кислотных свойств материала по ИК спектрам адсорбированного на нём СО;
- Определение основных центров и исследование их свойств;
- Исследование строения поверхностных комплексов.

#### 2.4.2 Идентификация поверхностных центров.

Для краткого представления принципов характеристики поверхности методами ИК спектроскопии обратимся к известной монографии Е.А. Паукштиса [10]: «Льюисовские кислотные центры (ЛКЦ), определяются как группа атомов на поверхности способная присоединить не поделённую электронную пару адсорбирующейся молекулы основания.

Основанием называются молекулы или группы атомов на поверхности (основные центры), которые способны дать электронную пару для взаимодействия с протоном или ЛКЦ.

Бренстедовский кислотный центр (БКЦ) определяется как группа атомов способная передать протон адсорбированной молекуле основания. Практически любые ОН группы на поверхности могут быть бренстедовскими кислотами, отличие этих групп между собой определяется их силой [10]».

То есть, целью исследования поверхности является определение состава центров и их силы. На рисунке 2.11 показаны основные структуры, возникающие на оксидах металлов.

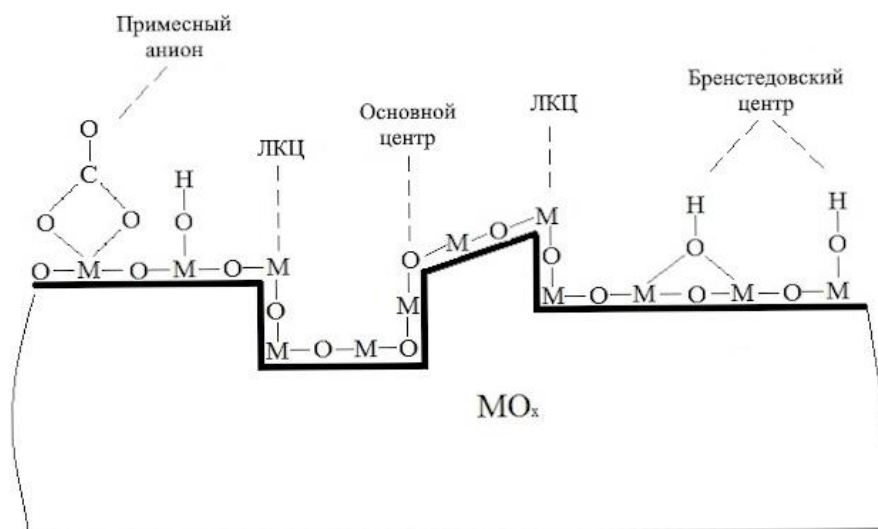


Рисунок 2.11 – Разновидности активных центров поверхности

На поверхности оксидов также возникают примесные анионы, образующиеся при синтезе или контакте с атмосферой после синтеза [10].

#### 2.4.3. Методики зондов в ИК спектроскопии

Адсорбция CO. Образцы прессовались в таблетки толщиной (отношением веса таблетки к ее геометрической площади) от 15 до 49 мг/см<sup>2</sup>. Таблетки

помещали в вакуумную ИК кювету и вакуумировали в течение 1 часа, при вакууме  $10^{-3}$  Па. После этого образцы, без контакта с атмосферой перемещали в измерительную камеру, которая позволяла регистрировать спектры при температурах до 77 К. Далее проводили запись базовых спектров при комнатной температуре и далее при температуре 77-110 К. Съемку ИК спектров проводили на спектрометре Shimadzu IRTracer-100 в области  $600 - 6000 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$ . Спектры накапливали количеством 100 сканов, что обеспечивало отношение сигнал/шум не менее 75000. Адсорбцию СО проводили при 77 К дозами, которые обеспечивали давление в кювете равное 0.1; 0.4; 0.9; 1.4 и 10 торр [32,180].

Адсорбция пиридина. Для получения прочных таблеток образцов наночастицы замешивали вместе с ВаF в пропорции 1:2. Известно, что ВаF прозрачен в области  $1000 \text{ см}^{-1}$  и не будет искажать ИК спектры в области ОН-групп. Перед адсорбцией пиридина образцы вакуумировали до давления  $10^{-3}$  торр при температуре  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Пиридин адсорбировали при температуре  $150-160 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 15-20 минут, после чего, при этой же температуре откачивали не адсорбированный газ в течение часа, до достижения давления не выше  $10^{-2}$  торр. ИК спектры снимали с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$  в области  $1000-4000 \text{ см}^{-1}$ , на Фурье-спектрометре Shimadzu-8300 с накоплением 200 спектров [32].

Концентрация ЛКЦ рассчитывали по интегральной интенсивности полосы поглощения в области  $1440-1460 \text{ см}^{-1}$  с использованием коэффициента интегрального поглощения равного 3.5 [10]. Силу качественно оценивали по положению двух полос – колебаний пиридинового кольца в областях  $1440-1460$  и  $1590-1630 \text{ см}^{-1}$  [32].

#### 2.4.4. Методики оптической спектроскопии

Спектры УФ спектроскопии. Исследование оптических свойств образцов полупроводниковых материалов проводили методом электронной спектроскопии

диффузного отражения (ЭСДО) на спектрофотометре UV-2501 PC фирмы «Shimadzu», оснащенный приставкой диффузного отражения ISR-240 A [32]. В кварцевую кювету с толщиной 2 мм или 10 мм засыпали образцы материалов в виде порошка. Спектры ЭСДО записывали относительно  $\text{BaSO}_4$  в диапазоне длин волн 190-900 нм (или волновых чисел 11000-54000  $\text{см}^{-1}$ ) с шагом сканирования 2 нм. Зарегистрированные коэффициенты отражения преобразовывали в коэффициенты поглощения с помощью функции Кубелки-Мунка  $F(R)=(1-R)^2/2R$ , где  $R$  – экспериментальный коэффициент диффузного отражения, изменяющийся с ростом длины волны или волнового числа, выраженного в  $\text{см}^{-1}$ . Конечные данные ЭСДО показаны в координатах: функция Кубелки – Мунка,  $F(R)$  – волновое число [32,180].

Исходя из экспериментально полученных спектров ЭСДО, по краю фундаментального поглощения (КФП) материала рассчитывали его оптическую характеристику – ширину запрещенной зоны. Далее строили графическую зависимость  $\alpha^{1/2}=f(h\nu)$ , где  $\alpha=((1-R)^2/2R)*E_{h\nu}$ , используя степень «1/2», потому что исследуемые материалы являются непрямозонными полупроводниками. Затем на построенном графике выделяли участок, где экспериментальные точки удовлетворяли линейной зависимости. Затем полученную линейную зависимость экстраполировали на ось абсцисс, где точка пересечения с данной осью давала значение энергии ширины запрещенной зоны исследуемого полупроводникового материала.

Спектры комбинационного рассеяния. Спектры комбинационного рассеяния (3700-100  $\text{см}^{-1}$ , 300 сканов, разрешение 4  $\text{см}^{-1}$ , геометрия 180°) накапливали при использовании RFS 100/S спектрометра (Bruker). Возбуждение линии 1064-нм проводили на лазере Nd-YAG (мощность выхода 200 мВт).

Спектры фотолюминесценции. Измерение спектров фотолюминесценции (ФЛ) образцов проводили на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian) в области длин волн 550-900 нм, при селективном возбуждении в область длин волн, характерную для известных полос поглощения исследуемого центра ФЛ.

Образцы помещали в кварцевую кювету с длиной оптического пути 2 мм, а облучение и сбор свечения осуществляли в режиме «на отражение». Измерения проведены в сопоставимых условиях, с целью дальнейшего сравнения параметров наблюдаемой ФЛ. Спектры возбуждения ФЛ (ВФЛ) регистрировали в области 200-600 нм. Обработка спектров ФЛ проводили в программе OriginPro 15.

## 2.5. Индикаторный метод и метод динамической рН-метрии

Одним из вариантов отображения свойств поверхности является кислотно-основной спектр получаемый индикаторным методом [181–184]. Полученные данные об интенсивности и наличии активных центров во всем диапазоне рН позволяют оценить силу взаимодействия между этим материалом и окружающей его дисперсионной средой. Данные позволяют сделать выводы по многим фундаментальным параметрам материала: реакционной способности, окислительно-восстановительным, электрофизическим и механические свойствам, а также фазовому составу и т.д. [183]. При этом изменения в электронной структуре материала, вызванные любыми причинами (степень окисления, заряд и радиус ионов, потенциал ионизации, тип кристаллической решетки и др.), отражаются на кислотно-основном спектре, в виде изменения силы и типу активных центров, а также их констант диссоциации. Это дает возможность использовать кислотно-основные спектры в качестве легко контролируемого параметра при анализе данного вещества.

Анализ спектра активных центров на поверхности исследуемых наночастиц проводили методом адсорбции кислотно-основных индикаторов [185–187] в диапазоне значений рКа от  $-0.3$  до  $14.2$  (таблица 2.3).



Таблица 2.3 – Кислотно-основные индикаторы

№ п.п.	pKa	Используемые индикаторы	$\lambda$ , нм	Типы определяемых функциональных групп
1	-0.3	Ортонитроанилин	410	Основные центры Льюиса (атомы или ионы кислорода с неподеленной электронной парой)
2	2.5	Метанитроанилин	340	Кислотные центры Бренстеда (гидроксильные группы кислотного типа)
3	5.0	Метиловый красный	430	Кислотные центры Бренстеда (гидроксильные группы кислотного типа)
4	7.3	Бромтимоловый синий	430	Нейтральные центры Бренстеда
5	8.8	Тимоловый синий	430	Основные центры Бренстеда (гидроксильные группы основного типа)
6	14.2	Этиленгликоль	340	Кислотные центры Льюиса (катионы элемента, образующего оксид)

Фотометрический анализ локальной кислотности проводили на длине волны соответствующей  $\lambda_{\max}$  (таблица 2.3) для данного индикатора, предварительно приготовив три раствора:

1) Измерение величины  $T_0$ . Определяется светопропускание раствора индикатора до его взаимодействия с наночастицами.

2) Измерение величины  $T_1$ . Определяли светопропускание того же количества исходного раствора с добавкой образца массой  $m_1$ . То есть,

учитывается изменение светопропускания за счет адсорбции индикатора и изменения pH среды.

3) Измерение величины  $T_2$  (поправка). Определяли светопропускание водного раствора с добавкой образца массой  $m_2$ . Здесь учитывали изменение светопропускания за счет взаимодействия образца с растворителем, то есть это была поправка на изменение pH среды при контакте с наночастицами. Спустя 40-120 мин растворы отделяли от осевших частиц методом декантации. После этого в них добавляли растворы тех же индикаторов и измеряли величину светопропускания  $T_2$  полученной смеси.

Полученные величины  $T_0$ ,  $T_1$ ,  $T_2$  пересчитывают в индекс поглощения по формуле  $D = \lg(100/T)$ , из которой получают величину содержания активных центров  $Q(pK_a)$  для значения  $pK_a$ , которое соответствует индикатору (таблица 2.3):

$$Q(pK_a) = \frac{c_{ind} V_{ind}}{D_0} \left( \left| \frac{D_0 - D_1}{m_1} \pm \frac{D_0 - D_2}{m_2} \right| \right),$$

где  $c_{ind}$  и  $V_{ind}$  – концентрация и объем индикаторов;  $m_1$  и  $m_2$  – массы частиц при определении светопропускания. Знак “–” используется, если  $D_0 < D_1, D_2$  или  $D_1, D_2 < D_0$ , а знак “+” используется, если  $D_1 > D_0 < D_2$  или  $D_1 < D_0 > D_2$ .

Действуя таким образом для всего спектра индикаторов, составляется спектр содержания активных центров в координатах  $Q = f(pK_a)$ .

Кроме того, кислотно-основные характеристики поверхности наночастиц исследовали методом динамической pH-метрии – измерения кинетики pH суспензии, получаемой при введении навесок исследуемых образцов массой 30 мг в 50 мл дистиллированной воды при перемешивании магнитной мешалкой. Измерения pH суспензии проводили на pH-метре «Мультитест» ИПЛ-301 спустя 5, 10, 15, 20, 30, 60 секунд и далее через каждые 30 секунд в интервале времени от 1 до 5 минут после погружения навески.

## 2.6 Методика экспериментов по имитационному моделированию структуры наночастиц

Рентгеноструктурные исследования  $\text{SiO}_2$  проводились на ДРОН4 – 07, который был модифицирован для цифровой обработки сигнала. Съемки производились на медном излучении ( $K_\alpha$ ) по схеме Брегга - Бретано с шагом  $0.02^\circ$ , временем экспозиции в точке 1 с, в угловом диапазоне  $17^\circ - 92^\circ$ . Напряжение на рентгеновской трубке составляло 30 кВ, а ток пучка 25 мА. Количественный фазовый анализ (КФА)  $\text{SiO}_2$  проводили на основе модифицированного метода Ритвельда, с учетом энергии модельной решетки [188]. Энергию решеток анализировали в рамках молекулярной динамики. В КФА минимизировали относительную разность интегральной и экспериментальной интенсивностей отдельных фаз. Интенсивность фонового излучения на дифрактограммах аппроксимировали многочленом 20-й степени. Интенсивность модельной фазы оценивалась самосогласованным образом.

В работе с целью идентификации аморфного состояния  $\text{SiO}_2$  использовали базу эталонных структур COD [189]. Сначала анализировали эталонные окислы  $\text{SiO}_2$  различных модификаций. В рамках молекулярной динамики (МД) эталонные  $\text{SiO}_2$  аморфизировались в программном коде Amorphous, описанном в [188]. Имитационное моделирование осуществляли в универсальном силовом поле [190], в котором учитывали только парные невалентные вклады. Такими вкладами являлись кулоновское (электростатическое) взаимодействие и вклады сил Ван-дер-Ваальса (В-д-В). В последнем случае применяли потенциал Леннарда - Джонса. Радиус обрезания электростатических сил был равен 1.85 нм. Точность оценки силового взаимодействия Ван-дер-Ваальса составила  $10^{-5}$  ккал/моль.

Молекулярное моделирование траекторий атомов осуществляли при комнатной температуре с временным шагом 1 фс. Начальные скорости атомов выбирали из распределения Больцмана, для этого использовали периодические граничные условия для элементарных ячеек. Расчеты траектории атомов

производили в условиях микроканонического ансамбля, в котором сохраняется заданное число атомов, объем (атомная плотность ячеек была фиксирована) и температура (температурное окно – 10 К). В этом эксперименте рассматривали 1000 итераций. Начальными условиями расчетов были плотность атомов и температура.

Далее для аморфных наночастиц рассчитывали плотность энергии домена в зависимости от весовой атомной плотности в интервале 1.5 – 3.0 г/см<sup>3</sup> с целью достижения оптимизированного состояния, когда полная энергия домена оказывалась минимальной. Было установлено, что для SiO<sub>2</sub> плотность энергии оказалась равной –182.53 ккал/моль, при весовой атомной плотности 2.2 г/см<sup>3</sup>. Данная плотность определяет размеры кубического «домена», где сосредоточены атомы исследуемого оксида. В результате проведенной процедуры было достигнуто аморфное состояние SiO<sub>2</sub> с установленным пространственным распределением атомов, на которых достигнуто силовое равновесие. Для этих аморфных оксидов был нарушен дальний порядок, однако ближний порядок был сохранен. Если присвоить доменам примитивную пространственную группу, тогда они идентифицируются как элементарная ячейка оксида SiO<sub>2</sub>. Следовательно, для домена SiO<sub>2</sub> могут быть рассчитаны структурные факторы и интегральные интенсивности с целью идентификации экспериментальных дифрактограмм аморфных веществ SiO<sub>2</sub>, а также проведения КФА.

## 2.7. Испытания материалов на прочность

Для экспериментального изучения механических свойств исследуемых материалов использовали испытательную установку Zwick Roell Allround Z 005, которая позволяет испытывать материалы с заданной точностью, строить все типы диаграмм, рассчитывать механические характеристики. Поэтому использование такой установки в работе помогло решить большую часть задач,

связанных с экспериментальными методами определения модуля упругости материалов.

Для определения структуры и строения объектов в работе использовали сканирующий (растровый) электронный микроскоп Zeiss EVO MA 15, который дает пространственное разрешение 2-3 нм, обеспечивает высокую точность позиционирования образцов, позволяет использовать весь известный спектр вакуумных режимов. Исследование структуры эпоксидной смолы возможно лишь при давлениях  $P \geq 100$  Па, иначе облучение пучком электронов ведет к выжиганию поверхности образца.

Для получения высокодисперсных, однородных и химически чистых смесей (суспензий) твердых частиц в жидкостях применялось ультразвуковое диспергирование на диспергаторе Bandelin Sonopuls HD 3200 по методике, описанной в разделе 2.3.1.

Методика испытаний полимеров на растяжение была основана на ГОСТ 11262-80.

Перед измерением образца фиксировали размеры поперечного сечения образцов. С помощью программы TestXpert II были подготовлены данные для испытаний:

- в серии проводимых испытаний были выделены подсерии образцов одной концентрации для удобства испытаний;
- введены измеренные длина и ширина сечения. Автоматически вычислена площадь в рабочей части;
- выставлено расстояние между зажимами  $L=90$  мм;
- экспериментально определены скорость и величина преднагрузки для уменьшения ошибки в определении модуля упругости (0,3 мПа 1мм/мин);
- скорость перемещения кросс-балки 5 мм/мин;
- выбран способ определения модуля упругости – угол наклона между осью абсцисс (деформация) и прямой, соединяющей начало координат с точкой перегиба кривой. Задан диапазон для поиска точки перегиба;

- введена скорость возврата кросс-балки в стартовое положение 20 мм/мин;
- обнулены показания датчика тензометра при стартовом положении.

Образец устанавливали, так чтобы его лопатки целиком находились в зажиме. Вертикальность образца контролировали с помощью центральных засечек на зажимах. Для каждого образца была получена кривая напряжения от деформации, автоматически записано максимальное напряжение, деформация разрушения и модуль Юнга.

## 2.8. Метод инструментального индентирования и изучение кинетики деформирования

Для создания композитов использовали промышленную эпоксидную смолу ЭД-20 (PolyMax(Россия)). После допирования в нее наночастиц, суспензию подвергали ультразвуковому воздействию в течение 30 минут в УЗ ванне Сапфир (Россия) для деагломерации частиц в дисперсионной среде. После этого добавляли отвердитель ПЭПА в соотношении 1:10 к массе смолы. Затем смеси заливали в формы, слегка смазанные силиконовой смазкой. Отверждение проходило в течение 24 часов при комнатной температуре. ЭД-20 — коммерческий сшитый полимер, находящийся в стеклообразном состоянии при комнатной температуре ( $T_g \approx 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) [191].

Для оценки механических характеристик использовался метод инструментального индентирования на комплексе наномеханических испытаний Наноскан-4D (Тиснум, Россия). Эксперименты по индентированию проводились с использованием Нанотвердомера НаноСкан-3D, предназначенный для измерений твердости материалов по шкалам индентирования, модуля упругости и еще ряда параметров, в том числе описанных в ГОСТ Р 8.748-2011. Модуль упругости и твердость определяли по методике Оливера–Фарра [192], которая вычисляет модуль Юнга исходя из зависимости глубины погружения индентора и площади контакта от приложенной силы. На рисунке 2.12 приведена

диаграмма нагружения (а) и схематическое представление поперечного сечения (б) для анализа параметров с применением методики Оливера-Фарра, для которого определение основных характеристик выглядит следующим образом:

контактная глубина невосстановленного отпечатка определяется из выражения:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S},$$

где  $S = dP/dh$  – контактная жесткость на начальном участке ветви разгрузки (рисунок 2.12),

$\varepsilon$  – коэффициент, который зависит от геометрии индентора, для индентора Берковича  $\varepsilon = 0.75$ .

Приведенный модуль  $E_r$  соотносится с модулем упругости Юнга  $E$  следующим образом:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E_{sample}} + \frac{1 - \nu^2}{E_{indenter}}$$

Для стандартного алмазного индентора модуль Юнга  $E_{indenter} = 1140$  ГПа, коэффициент Пуассона  $\nu_{indenter} = 0.07$ . Для большинства материалов коэффициент Пуассона  $\nu_{sample}$  варьируется между 0 и 0.5. В данной работе коэффициент Пуассона был принят равным 0.32.

Микротвердость отвержденной смолы определяли на участке 70 на 70 мкм. Была выполнена серия уколов по поверхности (3x3) с усилием 0.03 Н. Глубина индентирования составила  $\sim 2$  мкм.

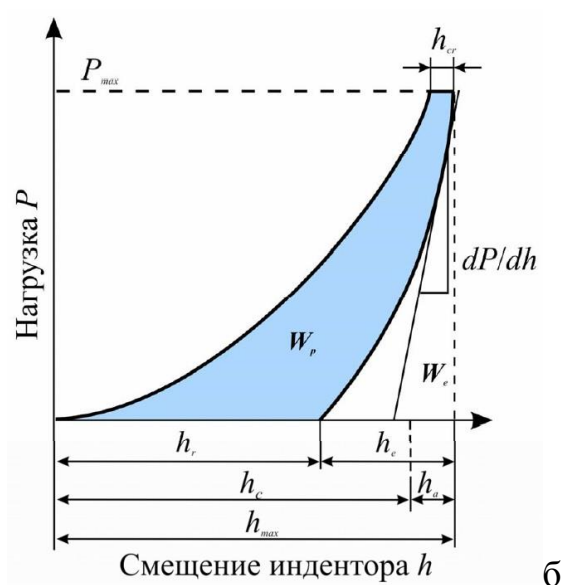
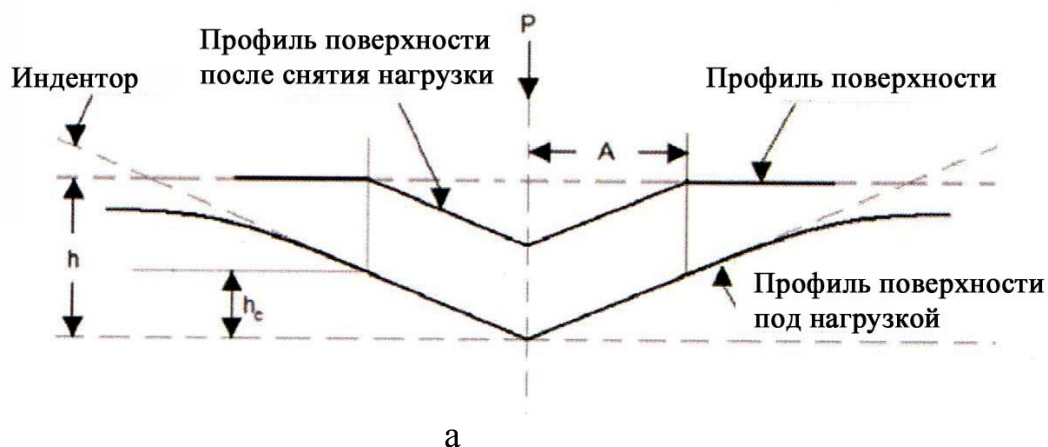


Рисунок 2.12 – Метод инструментального индентирования (а)- модель деформации поверхности упруго пластичного образца во время и после индентирования, (б) – зависимость нагрузки от глубины погружения индентора в материал

Для изучения кинетики деформирования, для микроскопического анализа, образцы разрезали на куски размером 10x10x3 мм и дополнительно полировали. Было приготовлено и испытано по 10 образцов для каждой концентрации.

Образцы подвергались микроиндентированию и визуализации на микротвердомере HVS-1000A с четырехугольной алмазной пирамидой по



Виккерсу (угол при вершине  $136^\circ$ ). Образцы индентировали с нагрузкой 200 г в течение 20 с. После вдавливания образцы помещали на горячую пластину (поверхность вдавливания соприкасается с горячей пластиной) при заданной температуре, на заданный период времени, а затем снова фотографировали. Используемые температуры составляли 20, 60, 70, 75 и  $80^\circ\text{C}$ . При температуре выше  $80^\circ\text{C}$  образцы начинали разрушаться.

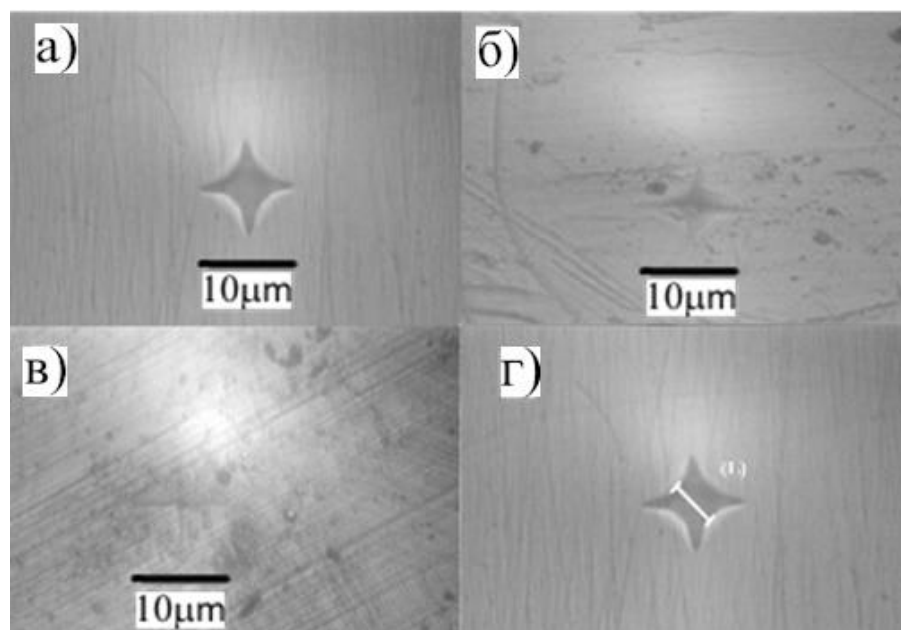


Рисунок 2.13 – Микроиндентирование ЭД-20 с  $T_s$  (1.6 мас. %) при нагреве до  $75^\circ\text{C}$  через: а) 0 с, б) 5 с, в) 30 с, г) измеренная величина  $L$ , ширина отпечатка

При комнатной температуре на образце образуется микроотпечаток квадратной формы с вогнутыми сторонами (рисунок 2.13 а и г). Для образцов, обладающих некоторой упругостью, при удалении индентора, часть материала возвращается в пространство, которое занимал индентор, в результате чего образуется микровдавливание с вогнутыми сторонами.

Когда образцы были нагреты, наблюдалось заполнение углубления, как показано на рисунке 2.13 а – в. Углубления деформировались внутрь с боков, а углы углубления не деформировались вообще. Таким образом, для

количественной оценки деформации была измерена ширина центральной точки между двумя стенками микроотпечатка ( $L$ ) (рисунок 2.13 г).

## 2.9. Вычисление фрактальной размерности

Для вычисления фрактальной размерности образцов была разработана компьютерная программа, которая по изображению ТЕМ вычисляет площадь и периметр каждого агломерата наночастиц [193]. Для фрактальных объектов [194] это соотношение, меняется как

$$\rho^D = P^{1/D}/S^{1/2} = \text{const},$$

где  $D$  – фрактальная размерность объекта,

$P$  – периметр объекта,

$S$  – площадь объекта.

Процедура вычисления фрактальной размерности на плоскости ( $D_2$ ) состоит в получении отношения площади агломерата к его периметру на фотографии агломерата в двойных логарифмических масштабах. Величина  $D_3$  (трехмерное пространство) получается из соотношения  $D_3 = 1.5 * D_2$ , выведенном в [195].

При логарифмировании соотношения периметра и площади агломерата на плоскости мы имеем:

$$\log S = C + 2/D * \log P$$

Таким образом, фрактальная размерность агломерата на плоскости ( $D_2$ ) равна тангенсу угла наклона отношения  $\log S$  к  $\log P$ .

## Глава 3. Структура поверхности наночастиц

### 3.1 Изменения структуры материалов

Вопрос исследования дисперсных материалов возник в середине прошлого века с момента начала их широкого внедрения в практику. Естественно, что изначально в руках исследователей имелись методы, позволяющие определять только макроструктурные характеристики, в частности величину удельной поверхности, объем пор и т.п. В конце восьмидесятых годов стали разрабатываться и были доступны для учёных различные инструментальные методы, позволившие анализировать тонкую структуру строения вещества на уровне атомов и молекул. К ним в первую очередь следует отнести методы спектроскопии – ИК, ЯМР, УФ, РФЭ, электронная просвечивающая микроскопия и т.д.

Как известно, у наночастиц, особое значение приобретает поверхность, ее энергия, количество и вид функциональных групп, расположенных на ней. Для изучения этой структуры в работе использовали спектроскопические методы исследования адсорбированных молекул ИК, УФ и РФЭ спектроскопии.

Наибольший объем информации предоставляет метод ИК-спектроскопии, анализирующий колебания атомов, не имеющих четкой кристаллической структуры [196]. Часто в ИК-спектре регистрируется большее количество полос поглощения, чем ожидается с точки зрения теоретического и рентгеноструктурного анализа. Этот эффект связан с вкладом в колебательный спектр краевых фрагментов материала или с проявлением дополнительной колебательной моды поверхности [197]. То есть, ИК-спектроскопия может различать объёмную и поверхностную колебательные моды.

В тоже время анализ данных ИК спектров с целью определения свойств материалов является сложной задачей, и напрямую могут быть не связаны с микро-, ни макросвойствами твёрдого тела [196].

Известно, что поверхность многих твёрдых тел характеризуется наличием и интенсивностью кислотных и основных центров Льюиса или Бренстеда (ЛКЦ, БКЦ, ЛОЦ, БОЦ соответственно), которые могут одновременно присутствовать на поверхности твёрдого тела, проявляясь в виде структурных гидроксильных групп, с разным электронным строением [14]. То есть, даже небольшое изменение структуры поверхности материала может приводить к изменению его свойств [15].

В своей монографии [196] Г.Д. Чукин пишет, что переход из одной полиморфной модификации в другую, происходит тем быстрее и легче, чем меньше структурные перестройки. Например, фазовый переход  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц происходит при нормальном давлении и температуре 573.5 °С [198], так как перемещения атомов незначительны. Более того, такой переход происходит без разрыва связей, т.е. без разрушения кристаллической решётки, а за счёт изменения величины угла связи между соседними тетраэдрами  $\text{SiO}_4$ .» Действительно, угол Si-O-Si в  $\alpha$ -кварце составляет 155° в то время как в  $\beta$ -кварце он равен 144° [199].

## 3.2 Центры Бренстеда и Льюиса

### 3.2.1 Анализ образцов диоксида кремния

Результаты, представленные в разделе 3.2.1. опубликованы в работе [180].

#### 3.2.1.1 Метод ИК спектроскопии

Рисунок 3.1 показаны спектры образца Ls, после прокаливания его в вакууме при  $T=550^\circ\text{C}$ . В спектре ОН групп нужно выделить пик на волновом числе 3745  $\text{cm}^{-1}$ , который может быть идентифицирован как валентные колебания SiOH-групп. После адсорбции CO на образце этот пик (3745  $\text{cm}^{-1}$ ) сдвигается в область низких частот до 3666  $\text{cm}^{-1}$ . Такой сдвиг на 79  $\text{cm}^{-1}$  близок к

наблюдаемому для обычных аэросилов и силикагелей, и означает, что сила SiOH групп несколько ниже, чем у образца Ps, рассмотренного ниже. Эти же комплексы характеризуются полосой CO 2156 см<sup>-1</sup>.

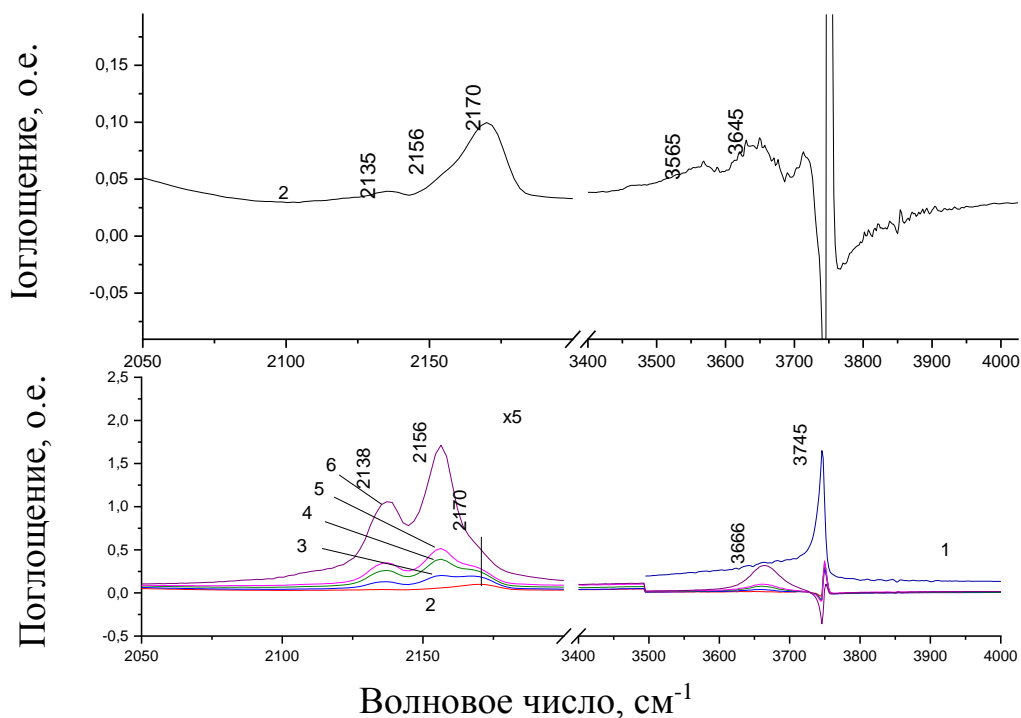


Рисунок 3.1 – ИК спектры CO, адсорбированного на образце Ls. 1- исходный образец, 2-6 после адсорбции при P равном: 0.1; 0.4; 0.9; 1.4 и 10 торр [180]

Полоса 2138 см<sup>-1</sup> на ИК спектре относится к физически адсорбированному CO. При адсорбции первых доз CO также появляются пики валентных колебаний CO 2170 см<sup>-1</sup>, которые проявляются на сильных БКЦ. На кривой 2 (верхняя часть рисунка) выделяется две полосы водородосвязанных OH-групп – 3565 и 3645 см<sup>-1</sup>, имеющих сдвиг при адсорбции CO равный 180 и 100 см<sup>-1</sup>, соответственно. Вместе с наличием пика CO в области 2170 см<sup>-1</sup> это дает возможность предполагать присутствие небольших кластеров оксида алюминия на поверхности образца Ls. Оценка их количества, проведенная на основании

данных об интенсивности полосы  $2170\text{ см}^{-1}$  дает значение  $45\text{ мкмоль/г}$  ( $0.1\%$  мас.) [180].

Кроме этого, особенностью этого ИК спектра является отсутствие полосы около волнового числа  $3650\text{ см}^{-1}$ , которая связана с водородносвязанными ОН-группами.

Рисунок 3.2 показывает спектры образца Ps, прокаленного в вакууме при температуре  $550^\circ\text{C}$ . Из ИК спектра ОН-групп можно выделить пик с максимумом при  $3744\text{ см}^{-1}$ , идентифицированный выше как валентные колебания SiOH групп. После адсорбции СО на образце этот пик сдвигается в область низких частот на  $87\text{ см}^{-1}$  до значения  $3657\text{ см}^{-1}$ . Эти же комплексы характеризуются полосой СО  $2156\text{ см}^{-1}$ , что также характерно для аэросилов и силикагелей. Полоса  $2138\text{ см}^{-1}$  относится к физически адсорбированному СО [180].

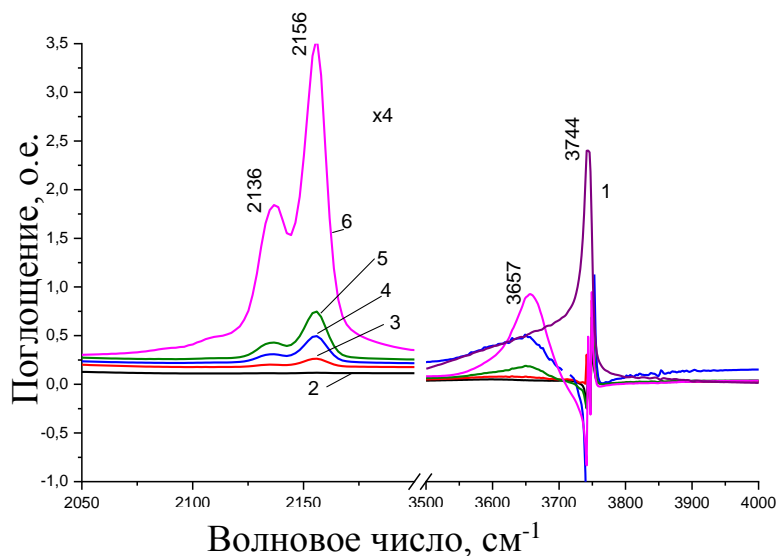


Рисунок 3.2 – ИК спектры СО, адсорбированного на образце Ps. 1- исходный образец, 2-6 после адсорбции при P равном: 0.1; 0.4; 0.9; 1.4 и 10 торр [180]

В отличие от образца Ls в спектре образца Ps представлена слабая широкая полоса около  $3650\text{ см}^{-1}$ , которая характерна для водородносвязанных ОН-групп.

В области  $800-1000\text{ см}^{-1}$ , (рисунок 3.3) при комнатной температуре наблюдается широкая полоса  $927\text{ см}^{-1}$ , (напряженные мостики Si-O-Si), которая при понижении температуры расщепляется на две компоненты  $902$  и  $956\text{ см}^{-1}$ . При дальнейшем снижении температуры от  $110$  до  $77\text{ К}$  это расщепление полосы увеличивается.

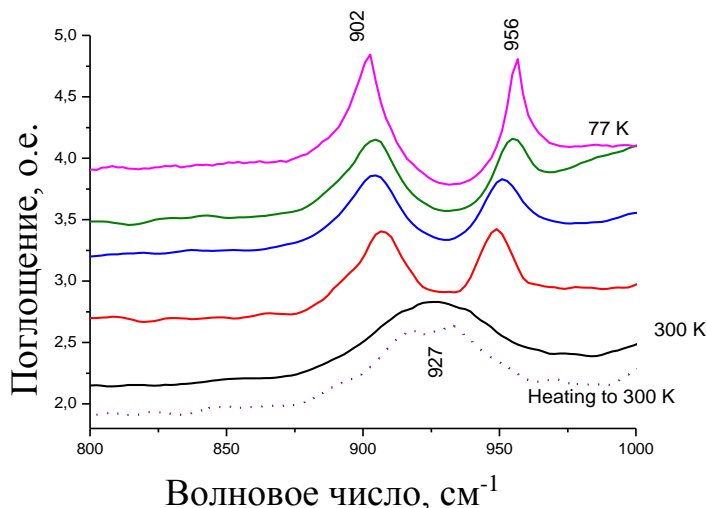


Рисунок 3.3 – ИК спектры образца Ls, снятые в области полос поглощения напряженных мостиков при разных температурах

Последующее нагревание приводит к восстановлению широкой полосы  $927\text{ см}^{-1}$ . Можно предположить, что присутствие кластеров оксида алюминия приводит к существованию другого типа напряженных мостиков, например, Si-O-Si-O-Al. При комнатной температуре из-за кинематической связи фрагментов и Si-O-Al, имеющих общий атом кремния, в спектре наблюдается одна широкая полоса. При низкой температуре из-за общего понижения колебательной энергии, кинематическая связь ослабляется. Поэтому возникает более высокочастотная компонента  $956\text{ см}^{-1}$ , относящаяся к фрагменту Si-O-Si, а низкочастотная - к более слабому мостику Si-O-Al. В области  $800-1000\text{ см}^{-1}$  (рисунок 3.4) наблюдается широкая полоса  $930\text{ см}^{-1}$ , которая относится к напряженным мостикам Si-O-Si. Обращает на себя внимание повышение

интенсивности этой полосы при снижении температуры до температуры жидкого азота. Ранее в литературе эти эффекты не были описаны.

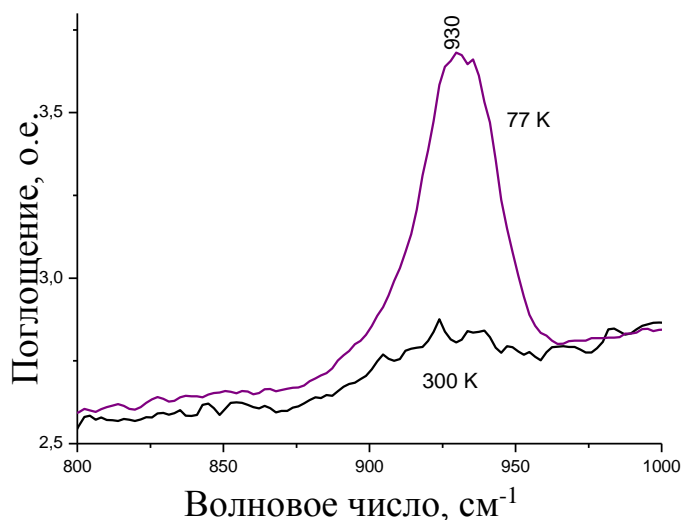
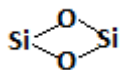


Рисунок 3.4 – ИК спектры образца Ps, снятые в области полос поглощения напряженных мостиков при разных температурах

Образцы Ts и As показывают другую структуру деформационных колебаний. Полосы в области 1090-1300 см<sup>-1</sup> относятся к антисимметричным валентным колебаниям тетраэдров SiO<sub>4</sub>, а полоса около 450 см<sup>-1</sup> - к симметричному колебанию этого же фрагмента. Полоса 810 см<sup>-1</sup> относится к деформационным колебаниям Si-O-Si. Для образцов Ts и As, кроме того обнаружены полосы 886 и 946 см<sup>-1</sup>, которые могут соответствовать деформационным колебаниям Si-OH или колебаниям напряженных мостиков фрагментов Si-O-Si, структуру которых можно представить в виде схемы



В ИК спектрах (рисунок 3.5) показаны полоса 1626 см<sup>-1</sup> и широкая полоса около 3400 см<sup>-1</sup>, относящиеся к адсорбированной воде. Полоса 1868 см<sup>-1</sup> и плечо 1980 см<sup>-1</sup> обусловлены обертонами колебаний SiO<sub>4</sub> и Si-O-Si. Полосы в области 2147 – 2261 см<sup>-1</sup>, близкие по положению к валентным колебаниям гидридов



кремния, были нами обнаружены только для образцов Ts и As. Высокое относительное содержание воды характерно только для образца Ts. Образец As характеризуется максимальным количеством SiOH групп, полоса  $3746\text{ см}^{-1}$ . При этом, в отличие от образца Ts, на этом образце содержание молекулярной воды незначительно. Образец As оказался гидрофильным, несмотря на высокую концентрацию силанольных групп.

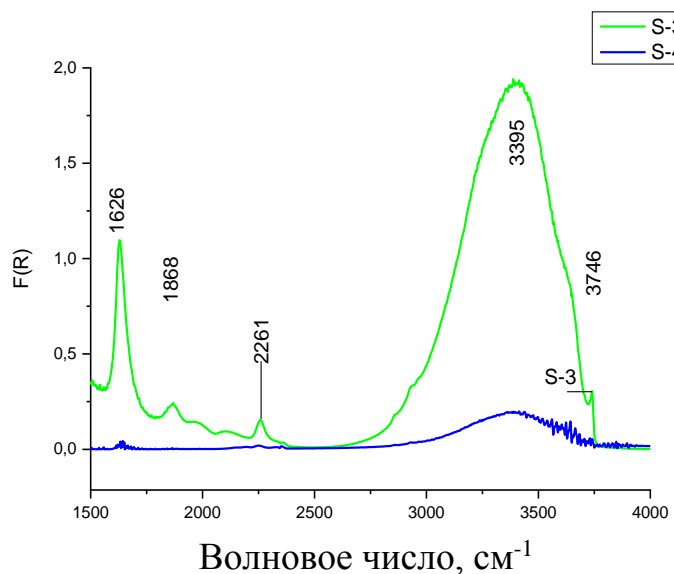


Рисунок 3.5 – ИК спектры диффузного отражения образцов Ts (S-4) и As (S-3) в области выше  $1500\text{ см}^{-1}$  [180]

ИК спектры адсорбированного CO на образцах Ts и As показаны на рисунках 3.6-3.9. На рисунках приведены также примерно одинаковые концентрации разных типов OH групп и небольшие количества ЛКЦ. Также были обнаружены OH-группы, характеризующиеся полосами  $3750$  (изолированные терминальные SiOH группы),  $3690$  (слабо водородносвязанные OH-группы) и  $3580\text{ см}^{-1}$  (более сильно водородносвязанные OH-группы).

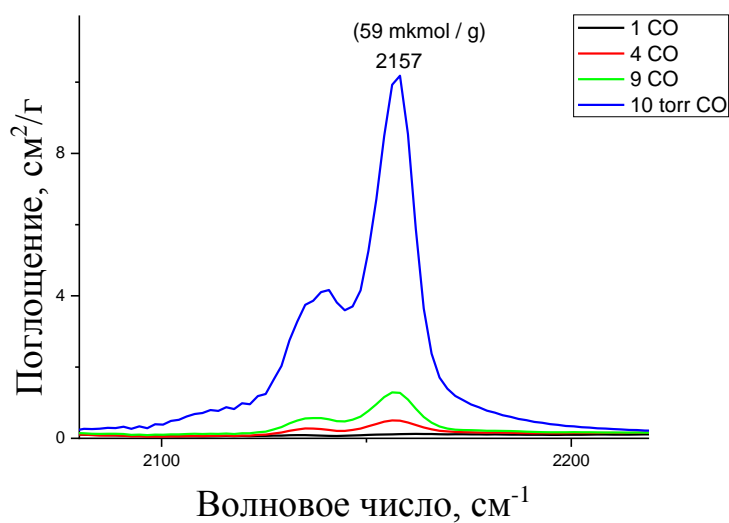


Рисунок 3.6 – ИК спектры CO, адсорбированного на образце Ts при P равном: 0.1 (1); 0.4 (4); 0.9 (9); 10 торр [180]

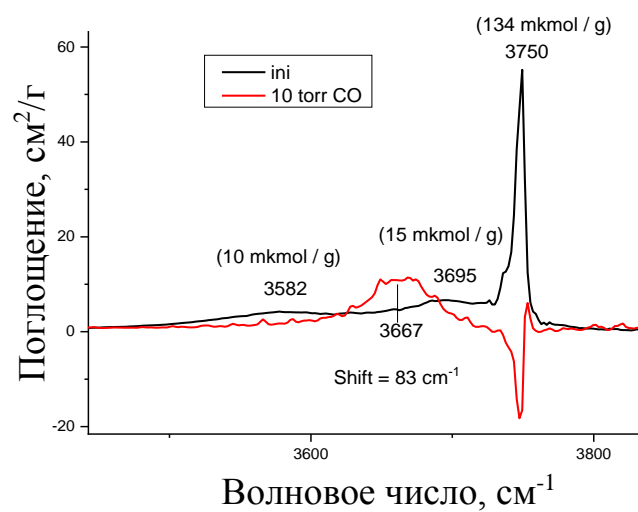


Рисунок 3.7 – ИК спектры OH групп до адсорбции (ini) и разность после адсорбции при P равном 10 торр [180]

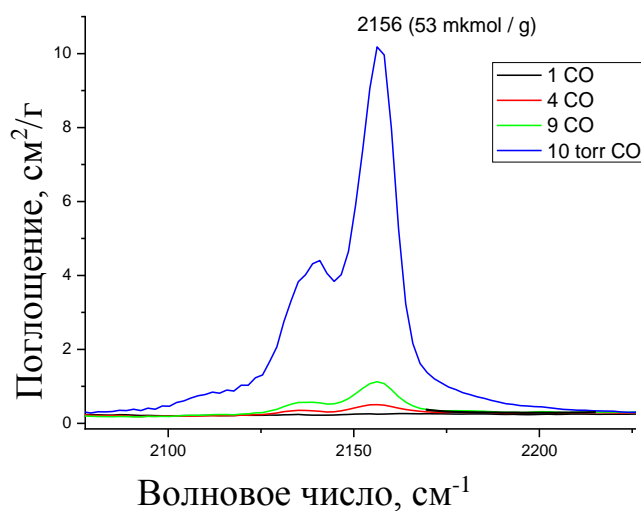


Рисунок 3.8 – ИК спектры CO, адсорбированного на образце As при P равном: 0.1 (1); 0.4 (4); 0.9 (9); 10 торр [180]

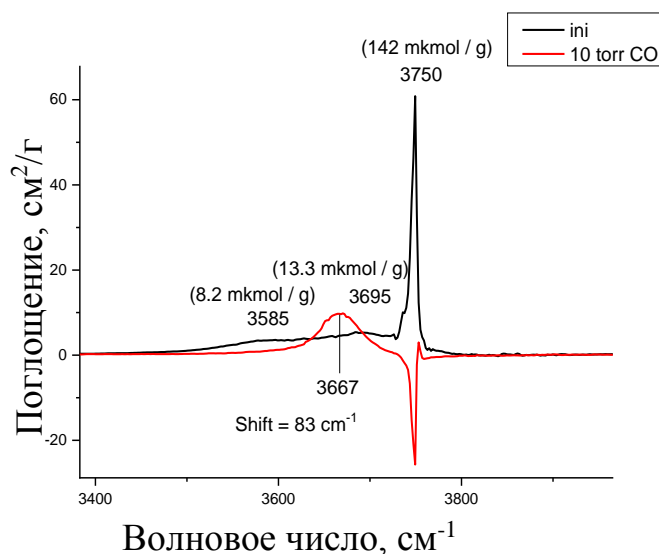


Рисунок 3.9 – ИК спектры OH групп до адсорбции (ini) и разностный спектр после адсорбции при P= 10 торр [180]

При адсорбции CO на образец, отмечено только взаимодействие с OH группами относящимся к первой полосе, которая смещается на  $83\text{ cm}^{-1}$  в область низких частот. Такое смещение практически идентично сдвигу для полос SiOH-групп стандартных аэросилов. ИК спектры, полученные при давлении 10 торр также указывают на практическую эквивалентность поверхности образцов Ts и

As. Отличие проявляется лишь в ИК спектрах, полученных при более низких давлениях, чем приведенные на рисунках 3.6 и 3.8. Образец As дополнительно имеет полосу на частоте  $2200 \text{ см}^{-1}$ , которая указывает на небольшое содержание ЛКЦ (центры средней силы). Как и в случае образца Ls, это может свидетельствовать о небольшой примеси алюминия с оценочной величиной около 20-30 ppm [180].

### 3.2.1.2 Метод ЭСДО спектроскопии

На рисунке 3.10 представлены спектры ЭСДО, из анализа которых видно, что спектры всех образцов делятся на две части: интенсивное поглощение наблюдается в видимой области спектра до  $25\,000 \text{ см}^{-1}$  и относительно сильное поглощение наблюдается в области выше  $30\,000 \text{ см}^{-1}$ .

Поглощение в видимой области спектра ЭСДО обычно обусловлено проявлением  $d-d$ -переходов различных примесных  $d$  элементов 3 - 5 периодов таблицы Д.И. Менделеева [200]. Интенсивность поглощения при этом может зависеть от нескольких факторов. Во-первых, интенсивность поглощения напрямую зависит от количества примесных катионов  $d$  элементов в любой матрице, в том числе и кислородсодержащей. Во-вторых, различные искажения октаэдра или тетраэдра вокруг центрального катиона  $d$  элемента увеличивают интенсивность поглощения, поскольку наблюдаются изменения расстояния катион-анион в первой координационной сфере при учете влияния лигандов второй и последующих сфер на центральный катион. В-третьих, интенсивность поглощения имеет обратную зависимость от размера поглощающих частиц, т.е. чем меньше размер частиц, тем большее количество света от них рассеивается и проявляется в спектре поглощения [6].

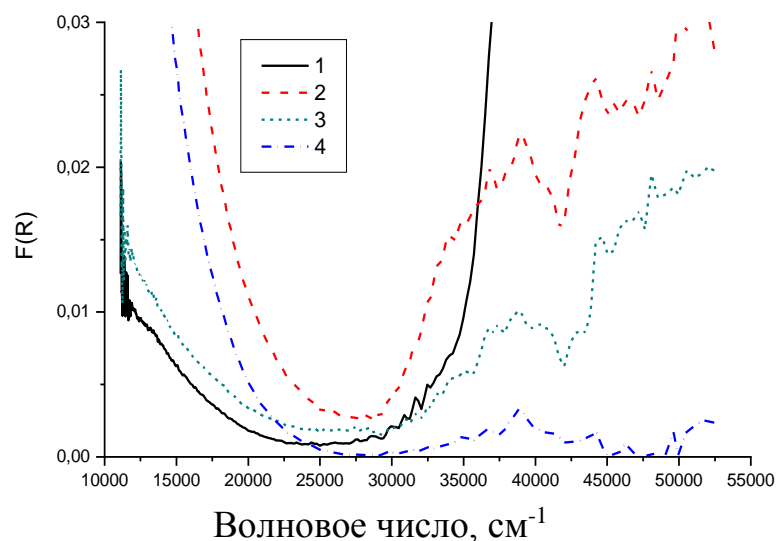


Рисунок 3.10 – Спектры ЭСДО образцов  $\text{SiO}_2$ : 1 – образец Ls, 2 – образец Ps, 3 – образец Ts, 4 – образец As

Исходя из всего изложенного выше, можно сделать выводы, что во всех образцах присутствует, как минимум два размера частиц: мелкие (размером около 5 нм) и крупные до 25 нм. При этом все образцы можно выстроить в ряд по уменьшению размера частиц:  $Ls > Ts > As > Ps$ , и как следствие этого по увеличению интенсивности в этом ряду:  $Ls < Ts < As < Ps$ . Таким образом, большее поглощение за счет рассеяния наблюдается для образца Ps, что указывает на то, что он содержит частицы меньшего размера, чем все остальные образцы. В то время как, самое маленькое поглощение проявляется для образца Ls, из чего следует, что его частицы являются самыми крупными из всех мелких частиц среди четырех исследуемых образцов.

Теперь рассмотрим поглощение в УФ области спектров ЭСДО для исследуемых образцов. Обычно в УФ области спектров ЭСДО наблюдается поглощение, обусловленное проявлением полос переноса заряда металл-лиганд (ППЗ L–M), которые почти все имеют большую интенсивность [200]. Также в УФ области спектра ЭСДО для массивных, например, кислородсодержащих или других систем, а также хорошо проводящих, проявляется край

фундаментального поглощения (КФП), который соответствует ширине запрещенной зоны ( $E_g$ ) полупроводников и диэлектриков [201]. Также известно [202], что уже много лет по значению КФП характеризуют размер частиц оксидов. При этом, исходя из монографий и статей, известно, что чем крупнее частицы, тем для них наблюдается больший красный сдвиг и уменьшение значения  $E_g$  [6,203,204].

Исходя из анализа поглощения в УФ области спектров ЭСДО, можно сделать следующие выводы. Хорошо видно, что все образцы по УФ области разбиваются на две группы: образец Ls (кривая 1) и три другие образца (кривые 2-4). При этом значение КФП для образца 1 равно 4.4 эВ, а для трех других является очень близким к 3.9 эВ. Большее значение КФП свидетельствует о меньшем размере крупных частиц в образце Ls (кривая 1) по сравнению с другими образцами. Однако, для трех других образцов, имеющих близкие значения КФП около 3.9 эВ, наблюдается разница в интенсивности поглощения, что может указывать на различную природу текстуры самих частиц и наличие пор в этих частицах (свободного объема и рыхлости этих частиц). При этом, для образца Ps (кривая 2) все эти характеристики должны быть больше, т.е. его частицы более пушистые, они сильнее отталкиваются друг от друга, поэтому свободного объема между частицами становится больше, что приводит к увеличению интенсивности поглощения в УФ области спектра ЭСДО, в том числе и за счет увеличения расстояния между отдельными атомами.

### 3.2.2 Анализ образцов оксида алюминия и диоксида титана

Результаты, представленные в разделе 3.2.2. опубликованы в работах [32,205].

#### 3.2.2.1 Образцы оксидов алюминия

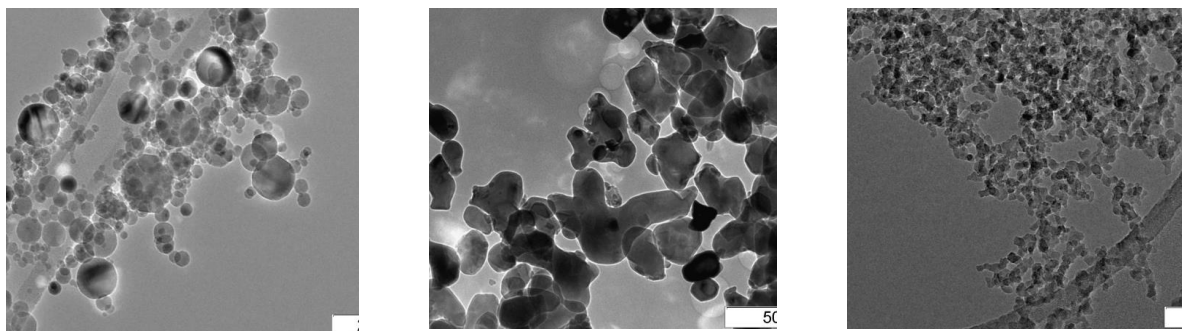
В таблице 3.1 представлены результаты фазового анализа исследованных образцов и удельной поверхности.

Таблица 3.1. Исследованные образцы

Образец	Веществ о	Фазы	Суд, м <sup>2</sup> /г	Метод синтеза
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-	39.66	Ta
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-	53.21	Ta
3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-	93.89	Ta
4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	α-	7.5	Sa
5	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Равные доли δ- и θ-	5	Pa
6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-	130	Aa
7	TiO <sub>2</sub>	Анатаз 89%, рутил 11%	50	At
8	TiO <sub>2</sub>	Рутил	50	Kt
9	TiO <sub>2</sub>	Анатаз 86%, рутил 14%	42.33	Tt

Оксиды алюминия, согласно данных РФА анализа в основном представлены образцами α- и γ- фаз. Только плазмохимический образец содержит смесь δ- и θ- фаз, хотя и имеет очень низкую величину удельной поверхности - около 5 м<sup>2</sup>/г.

На рисунках 3.11 и 3.12 приведены результаты ПЭМ, которые показывают, что наночастицы при одинаковых размерах могут иметь разную форму. Например, частицы Ta имеют сферическую форму, а частицы Sa имеют неправильную, близкую к ромбовидной форму, что характерно для альфа-оксида алюминия. Частицы образца Aa имеют форму пластинок, а частицы Pa полые с широким распределением частиц по размерам.



Образец 1 (Ta)

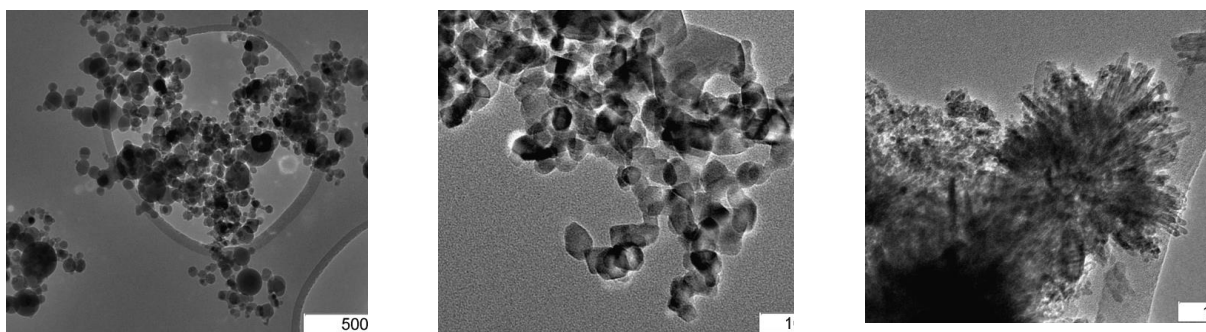
Образец 4 (Sa)

Образец 6 (Aa)

Рисунок 3.11 – ПЭМ наночастиц оксида алюминия

### 3.2.2.2 Образцы оксидов титана

На рисунке 3.12 представлены фотографии частиц диоксида титана. Видно, что частицы Tt имеют сферическую форму с неоднородным распределением по размерам. Частицы At имеют неправильную форму, с размером частиц около 20 нм и достаточно узким распределением по размерам. В свою очередь, частицы Kt имеют игольчатую форму, при этом иглы имеют толщину около 10 нм, а их длина доходит до 30-50 нм.



Образец 9 (Tt)

Образец 7 (At)

Образец 8 (Kt)

Рисунок 3.12 – ПЭМ наночастиц диоксида титана

Результаты рентгенофазового анализа представлены на рисунке 3.13.



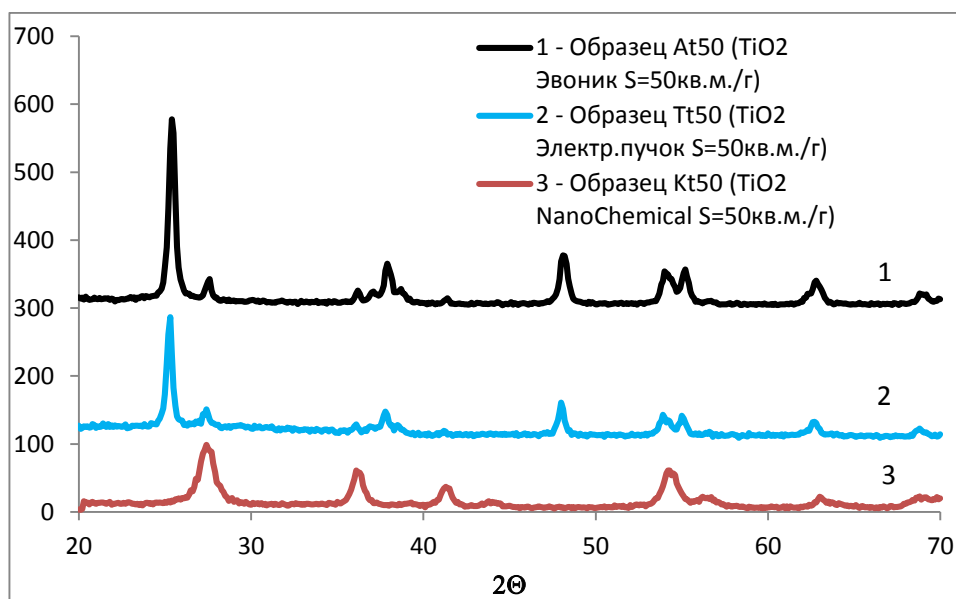


Рисунок 3.13 – Результаты РФА для образцов диоксида титана

Отличие этих наночастиц заключается в следующем:

- Образец Kt50 состоит из чистой фазы TiO<sub>2</sub> – рутила;
- Образец At50 состоит из фазы TiO<sub>2</sub> – анатаза с добавкой рутила (содержание 11%);
- Образец Tt50 состоит из фазы TiO<sub>2</sub> – анатаза с добавкой рутила (содержание 14%).

В спектрах комбинационного рассеяния (рисунок 3.14) у образцов Tt и At наблюдаются 5 узких полос при 144 (E<sub>g</sub>), 197 (E<sub>g</sub>), 398 (B<sub>1g</sub>), 516 (A<sub>1g</sub> и B<sub>1g</sub>), 639 (E<sub>g</sub>) см<sup>-1</sup>, частоты которых совпадают с частотами, наблюдаемыми в спектре комбинационного рассеяния монокристалла TiO<sub>2</sub> модификации анатаз [206,207]. Отнесение полос приведено в скобках. Образец Tt (образец 9), в отличие от образца At (образец 7), показывает достаточно сильную люминесценцию под действием излучения лазера с энергией 1.165 эВ. В спектре образца Kt (образец 8) наблюдаются полосы при 120, 240, 444 и 607 см<sup>-1</sup>. Все эти полосы наблюдаются в спектре TiO<sub>2</sub> со структурой рутила [206,207].

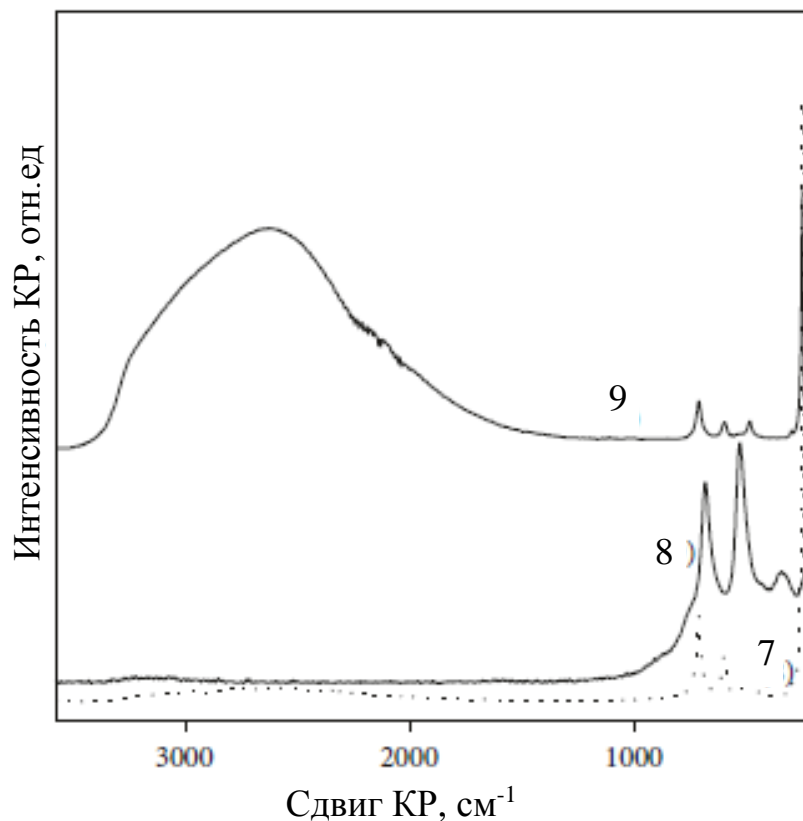


Рисунок 3.14 - Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов  $\text{TiO}_2$ :  
At (7), Kt (8), Tt (9)

Полосы при 120, 444, 607  $\text{cm}^{-1}$  относятся соответственно к  $\text{B}_{1g}$ ,  $\text{E}_g$  и  $\text{A}_{1g}$  колебательным модам рутила. Появление полосы при 240  $\text{cm}^{-1}$  в спектре комбинационного рассеяния рутила связано с мульти-фононным процессом комбинационного рассеяния. Заметное уширение и сдвиг полос в спектре КР образца по сравнению со спектром монокристалла рутила  $\text{TiO}_2$  по-видимому связано с разупорядочением структуры рутила в этом образце.

Применение метода спектроскопии комбинационного рассеяния показало полное согласие с данными фазового анализа, выполненного методом РФА. Дополнительно было обнаружено, что образец Tt характеризуется аномально большой люминесценцией, если принимать во внимание, что для измерений использовано возбуждение 1.2 мкм. Отсюда можно сделать вывод, что анатаз в этом образце имеет высокую плотность дефектов.

Для исследования оптических свойств образцов  $\text{TiO}_2$  были зарегистрированы электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО), представленные на рис. 3.15. Из анализа спектров ЭСДО видно, что наблюдается поглощение небольшой интенсивности с максимумом при  $12\,700\text{ см}^{-1}$ , которое, вероятно, соответствует, согласно [200], катионам  $\text{Ti}^{3+}$  с координационным числом меньше 6. При этом в УФ области спектра все образцы имеют поглощение выше  $25\,000\text{ см}^{-1}$  различной интенсивности в зависимости от способа синтеза наночастиц.

Для образца 8 (рис. 3.15, кривая 3) можно отчетливо выделить две полосы поглощения с максимумами при  $30\,000$  и  $35\,500\text{ см}^{-1}$ . Согласно [200,208] их можно отнести к кислородным дефектам ( $\text{O}_2^-$ ), которые могут появляться в структуре  $\text{TiO}_2$  в зависимости от способа синтеза образца. Из анализа интенсивности полос поглощения при  $30\,000\text{ см}^{-1}$ ,  $35\,500\text{ см}^{-1}$  и  $12\,700\text{ см}^{-1}$  в спектрах ЭСДО всех образцов видно, что чем больше количество катионов  $\text{Ti}^{3+}$  с координационным числом меньше 6, тем меньше кислородных дефектов ( $\text{O}_2^-$ ) в структуре  $\text{TiO}_2$ . Из этой зависимости следует, что катионы  $\text{Ti}^{3+}$  с координационным числом меньше 6 стабилизируются, вероятнее всего, на поверхности или в приповерхностных слоях структуры  $\text{TiO}_2$ , а кислородные дефекты ( $\text{O}_2^-$ ) находятся в объеме структуры  $\text{TiO}_2$ .

Хорошо известно [208], что  $\text{TiO}_2$  относится к непрямозонным полупроводникам, характеристикой которых является край фундаментального поглощения (или ширина запрещенной зоны,  $E_g$ ). На рис. 3.16. представлены спектры поглощения образцов  $\text{TiO}_2$  в виде зависимости  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ , из которой были определены значения энергии фотона, соответствующие значению  $E_g$ . Образцы Tt и At (кривые 1 и 2), исходя из значений  $E_g$ , с большой вероятностью, являются двухфазными и состоят из  $\text{TiO}_2$  модификации анатаз и рутил, но с различным их соотношением. Это полностью согласуется с данными РФА и спектров КР. Из полученных значений  $E_g$  следует, что образец Kt (кривая 3) имеет промежуточное значение  $E_g$  между структурной модификацией рутил

(3.0 эВ) и анатаз (3.2 эВ). Однако для этого образца  $\text{TiO}_2$  методами РФА и КР спектроскопии однозначно доказано, что он имеет структуру рутила. Это позволяет сделать вывод, что ширина запрещенной зоны для этого образца (рис. 3.16., кривая 3), имеющего морфологию тонких пластинок (рис. 3.12.), не является корректной характеристикой, поскольку образец Кт является очень дефектным по кислороду.

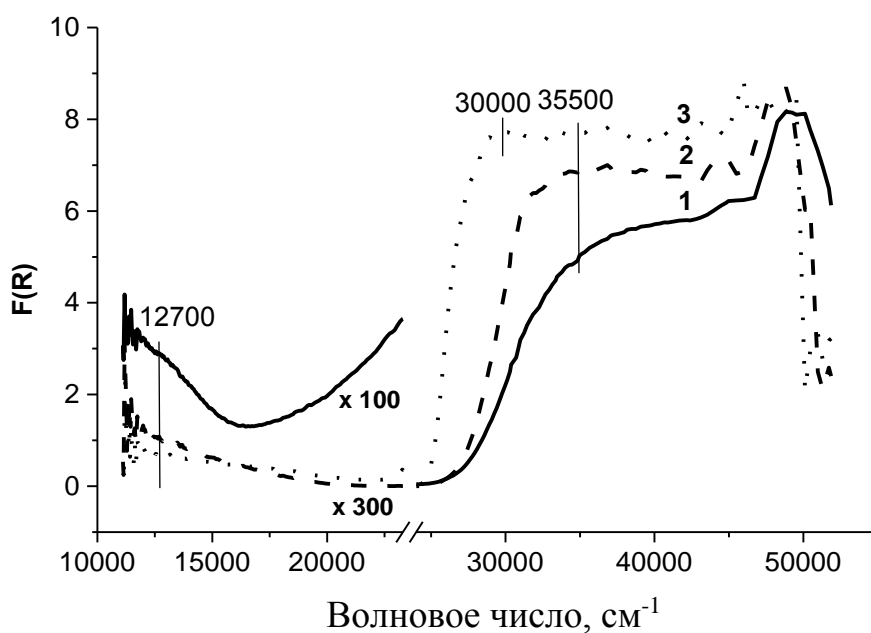


Рис 3.15. Спектры ЭСДО образцов  $\text{TiO}_2$ : 1 – Тт; 2 – Ат; 3 – Кт

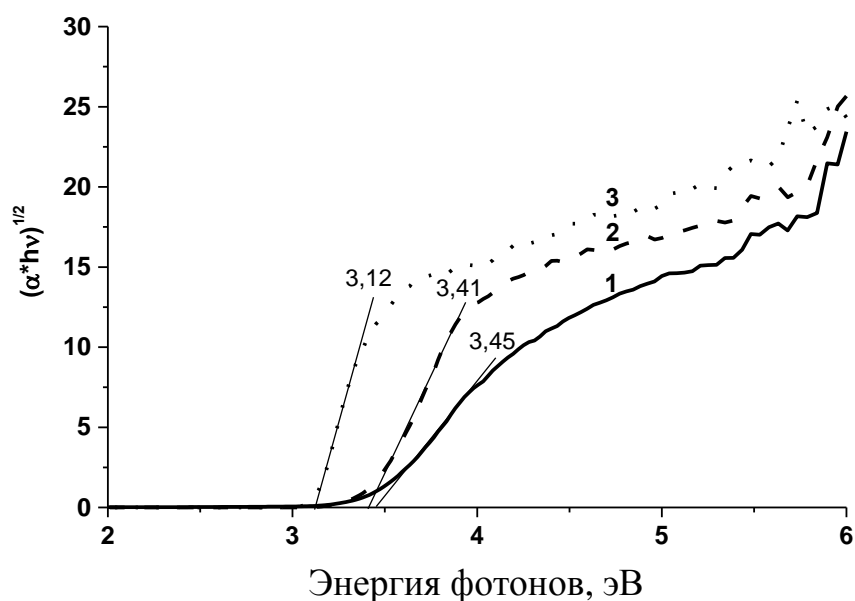


Рис. 3.16. Зависимости  $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$  для  $\text{TiO}_2$ : 1 – Tt; 2 – At; 3 – Kt

Таким образом, из данных ЭСДО можно сделать вывод, что все образцы являются дефектными в разной степени и могут проявлять различные свойства, поскольку природа дефектов: катионные ( $\text{Ti}^{3+}$ ) и анионные ( $\text{O}_2^-$ ), их количество и места локализации зависят от метода синтеза этих образцов.

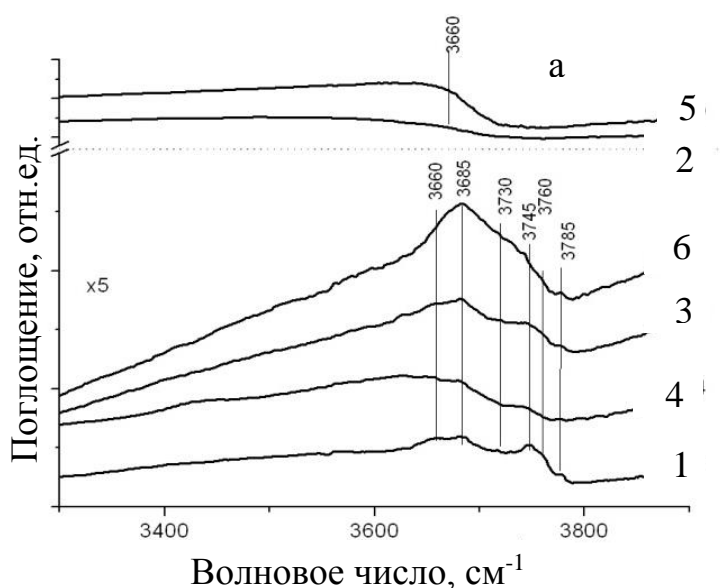
### 3.2.2.3 Свойства поверхности

#### Особенности гидроксильного покрова

На рисунке 3.17.а приведены ИК спектры ОН групп, исследованных оксидов алюминия. Для образцов Та (кривые 1, 3) и Аа (кривая 6) гидроксильный покров близок к хорошо известному спектру для обычных оксидов алюминия. После вакуумирования при температуре  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , на образце обнаруживаются терминальные (выше  $3750\text{ см}^{-1}$ ) и мостиковые ( $3650\text{-}3745\text{ см}^{-1}$ ) ОН группы. Также обнаруживаются водородсвязанные ОН группы, представленные широкими неразрешенными полосами ниже  $3600\text{ см}^{-1}$ . Для  $\alpha$ -оксида алюминия наблюдаются те же ОН группы, но доля терминальных ОН

группы заметно более низкая. Образцы Та (кривая 2) и Ра (кривая 5) характеризуются практически полным отсутствием терминальных и мостиковых ОН групп и очень высокой долей водородно-связанных ОН групп.

Спектры гидроксильных групп оксидов титана приведены на рисунке 3.17. В случае образцов Тт (кривая 9) и Ат (кривая 7) наблюдаются типичные ОН группы для анатаза, характеризующие полосами поглощения 3743 и 3670  $\text{см}^{-1}$ , относящиеся к терминальным и мостиковым  $\text{TiOH}$  группам, соответственно. Для образца Кт (кривая 8), в основном, наблюдаются широкие полосы водородно-связанных ОН групп. Такой спектр может быть обусловлен тем, что данный образец представлен пластинчатыми кристаллитами рутила в крупных агломератах (рисунок 3.12) и эти кристаллиты связываются между собой водородными связями, что смещает полосы ОН групп на поверхности в область ниже 3600  $\text{см}^{-1}$  и уширяет их.



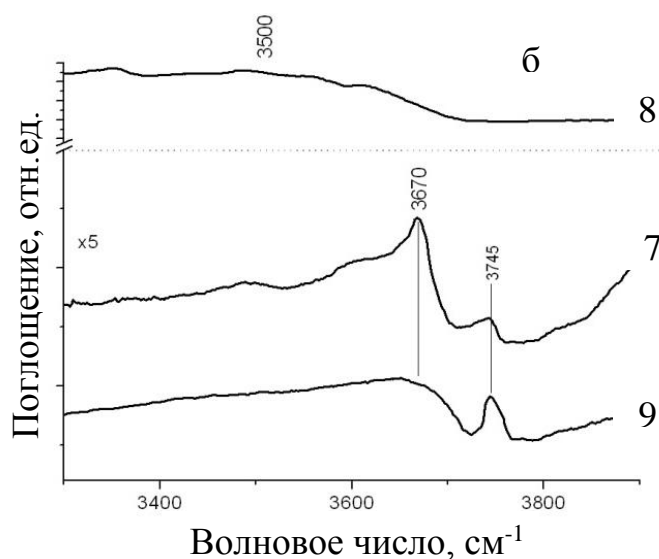


Рисунок 3.17 – ИК спектры гидроксильных групп на образцах  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{TiO}_2$ (б), номера кривых соответствуют таблице 3.1

#### 3.2.2.4 Льюисовские кислотные центры

Спектры адсорбированного пиридина приведены на рисунке 3.18. Полосы в области ниже  $1440 \text{ см}^{-1}$  и полоса  $1570 - 1580 \text{ см}^{-1}$ , относятся к колебаниям пиридинового кольца ( $\nu_{\text{CCN}} 19\text{b}$  и  $\nu_{\text{CCN}} 8\text{b}$ , соответственно [209]) для физически адсорбированного пиридина, не удаленного вакуумированием при  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Полоса  $1485 - 1495 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CCN}} 19\text{a}$ ) относится к колебаниям пиридинового кольца для физически адсорбированного пиридина, пиридина, связанного с ЛКЦ.

В таблице 3.2 приведены данные по концентрации только ЛКЦ, обнаруженных по адсорбции пиридина, так как Бренстедовские центры способные протонировать пиридин отсутствовали (доказательство по отсутствию полосы  $1530-1550 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{CCN}} 19\text{b}$ )). В таблице приведена концентрация Льюисовских центров в  $\text{мкмоль/м}^2$  и сила, охарактеризованная по частоте полосы поглощения в диапазонах  $1440-1460$  и  $1590-1630 \text{ см}^{-1}$ .

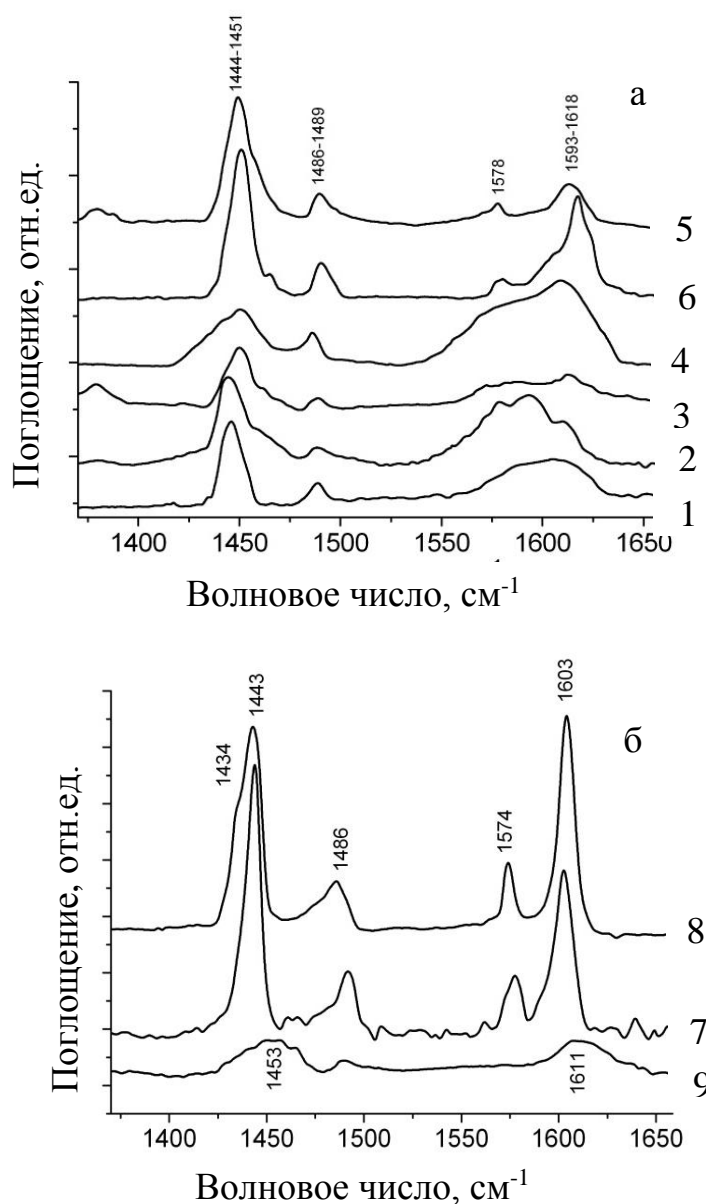


Рисунок 3.18. ИК спектры адсорбированного пиридина на образцах оксидов алюминия (а) и титана (б), номера кривых соответствуют таблице 3.1

В соответствии с ранними исследованиями [10], сила Льюисовских центров, определяемая по теплоте адсорбции пиридина на центрах, из ИК спектров пиридина может быть оценена по смещению полос 1440-1460 см<sup>-1</sup> и 1590-1630 см<sup>-1</sup> в область высоких частот. При этом, чем сильнее Льюисовский центр, тем больший сдвиг частот он создает [10]. Заметим, однако, что образцы на основе оксида титана и оксида алюминия, в которых Льюисовские центры



представляют собой координационно ненасыщенные поверхностные катионы титана и алюминия, нельзя сопоставлять по силе между собой, исходя из частот, так как смещение частоты пропорционально теплоте комплексообразования с пиридином только для одного и того же катиона [10].

Таблица 3.2 – Свойства Льюисовских центров исследованных образцов

Образец	Частота в области 1440-1460 $\text{см}^{-1}$	Частота в области 1590-1630 $\text{см}^{-1}$	Концентрация в $\mu\text{моль}/\text{м}^2$	Метод синтеза
Оксиды алюминия				
1	1447	1604	0.68	Ta
2	1445	1594	0.92	Ta
3	1450	1613	0.45	Ta
4	1448	1610	2.7	Sa
5	1449	1612	11.9	Pa
	1455	1615	3.2	
6	1454	1622	0.52	Aa
Оксиды титана				
7	1445	1602	3.1	At
	1453	1610	0.12	
8	1443	1604	2.7	Kt
	1453	1610	0.32	
9	1453	1608	0.78	Tt

Заметим, что только в отдельных случаях у наночастиц удавалось обнаружить центры сопоставимые по силе с оксидом алюминия в объемном состоянии.

Из данных таблицы 3.2 видно, что образцы Та (образцы 1-3), Са (образец 4), Аа (образец 6), Тт (образец 9) достаточно однородны и на них удается обнаружить только один тип центров. На образцах Ат (образец 7), Кт (образец 8) и Ра (образец 5) удалось увидеть по два типа центров (по ИК спектрам, полученным после откачивания при температуре 400 °С). При этом увеличение концентрации более сильных центров очевидно сопровождается снижением доли более слабых центров.

Среди образцов оксидов алюминия наименьшей силой кислотных центров обладает образец Та (образец 2, таблица 3.2), а наибольшей силой кислотных центров характеризуется образец Аа (образец 6, таблица 3.2). На втором месте по кислотности находится образец Ра (образец 5, таблица 3.2). Среди образцов оксидов титана наибольшей концентрацией центров характеризуется образец Ат (образец 7, таблица 3.2), для которого найдена максимальная концентрация центров с частотой  $1453 \text{ см}^{-1}$ . Сила наиболее сильных Льюисовских центров одинакова для всех образцов оксидов титана. Концентрация кислотных центров на образце Тт (образец 9, таблица 3.2), которая оказалась в 4 раза ниже, по сравнению с другими способами получения оксидов титана.

### 3.2.3 Обсуждение результатов

Анализ физико-химических свойств поверхности и объема образцов приведенный в разделе 3.2.3 был опубликован в статье [210].

Анализ, проведенный несколькими традиционными инструментальными методами, показывает, что свойства материала принципиально зависят от метода синтеза наночастиц. Если исходить из обычного набора качеств материала, определяемого его фазой, то оказывается, что для некоторых методов синтеза наночастицы имеют особенности. В частности, можно привести пример особенности люминисценции  $\text{TiO}_2$  (образец Тт), сдвиг энергии фотонов в область характерную для другой фазы  $\text{TiO}_2$  (образец Кт), заметную разницу в интенсивности Льюисовских центров для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  одной фазы (образцы Тс и Та), и

т.д. Такая вариабельность свойств указывает на необходимость привлечения более широкого набора методов анализа материала и особую важность методов, характеризующих именно свойства поверхности. Результаты анализа данного раздела сведены в таблицу 3.3.

Оценивая интенсивность взаимодействия частиц с дисперсионной средой, можно ожидать, что самым сильными являются ЛКЦ, которые отражают свободные валентные связи металлов, составляющих оксид. Менее сильные связи образуют ЛОЦ, отражающие присутствие атомов кислорода доступных для взаимодействия. Самые слабые связи будут формировать терминальные ОН-группы, которые представлены как БКЦ [210].


Анализ данных таблицы 3.3. показывает, что образцы  $\text{SiO}_2$  по силе взаимодействия можно расположить следующим образом [210]:

- Образец As (выделенный ЛКЦ на частоте  $2200 \text{ см}^{-1}$  и сильный сдвиг частоты валентных колебаний  $83 \text{ см}^{-1}$ ),
- Образец Ps (самый сильный сдвиг частоты валентных колебаний ( $87 \text{ см}^{-1}$ ),
- Образец Ts (сдвиг частоты валентных колебаний ( $83 \text{ см}^{-1}$ ), как у As, но нет ЛКЦ,
- Образец Ls (меньший сдвиг частоты валентных колебаний ( $79 \text{ см}^{-1}$ ) частично компенсированный сильным БКЦ ( $2170 \text{ см}^{-1}$ ).

Используя ту же идеологию, образцы оксида алюминия можно расположить следующим образом[210]:

- Образец Aa (сдвиг частот до величины  $1454$  и  $1622 \text{ см}^{-1}$ ),
- Образец Ps (сдвиг частот до величины  $1449$  и  $1612 \text{ см}^{-1}$ ),
- Образец Та (сдвиг частот до величины  $1447$  и  $1604 \text{ см}^{-1}$ ),
- Образец La показывает средний ЛКЦ в диапазоне  $2180\text{-}2197 \text{ см}^{-1}$ ,
- Образец Ea показывает средний ЛКЦ на частоте  $2189 \text{ см}^{-1}$ ,
- Образцы Ea и La формируют примерно одинаковое, слабое относительно других образцов, взаимодействие с дисперсионной средой.

Таблица 3.3 – Расшифровка ИК спектров (см<sup>-1</sup>) [210]

Образец SiO <sub>2</sub>	Ls	Ps	Ts	As
Сдвиг частоты ОН валентных колебаний SiOH групп	79	87	83	83
Сильные БКЦ <sup>1</sup>	2170	нет	нет	нет
Средние ЛКЦ <sup>1</sup>	нет	нет	нет	2200
Водородносвязанные ОН группы	нет	слабая 3650	3690, 3580	3690, 3580
Напряженные мостики Si-O-Si	927	930	810	810
Напряженные мостики 	нет	нет	886, 946	886, 946

Образец Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La	Ea	Ta	Aa	Pa
Средние ЛКЦ	2180- 2197	2189	нет	нет	нет
Средние БКЦ <sup>1</sup>	2164	нет	нет	нет	нет
ЛКЦ в диапазонах <sup>2</sup> :					
1440-1460	нет	нет	1447	1454	1449, 1455
1590-1630	нет	нет	1604	1622	1612, 1615
Терминальные ОН группы (более 3750)	очень слабые 3795, 3780	очень слабая 3783	3785	сильная 3785	нет
Мостиковые ОН группы (3650-3745)	слабые 3680, 3695, 3732	3721, 3680 слабее, чем у La	средние 3685, 3745, слабая 3660	сильная 3685, средняя 3745, слабая 3660	Слабая 3660

<sup>1</sup> По валентным колебаниям адсорбированного СО<sup>2</sup> По спектрам адсорбированного пиридина

На практике такая вариация поверхностных свойств приводит изменению взаимодействия наночастиц и окружающей среды (полимеров, металлов и т.п.) например, изменению вязкости наножидкости для химически идентичных наночастиц, произведенных разными способами [1]. В работе [211] показано отличие прочности керамики созданной на основе образцов  $Al_2O_3$  исследованных в данной работе. Оказалась, что прочность керамики на основе образцов Та (образцы 1 и 2) выше на 25%, чем на основе образца Аа (образец б).

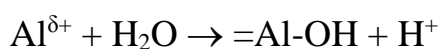
### 3.3. Индикаторный метод и метод динамической рН-метрии

#### 3.3.1 Метод динамической рН-метрии

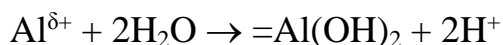
Результаты, полученные в разделе 3.3 опубликованы в работе [212].

Результаты, полученные методом динамической рН-метрии приведены на рисунках 3.19 и 3.20. Они позволяют сделать следующие выводы относительно состояния поверхности исследуемых материалов.

1. Для суспензий образцов Аа и Еа наблюдается резкое снижение рН в течение первых 10-30 с (рисунок 3.19) с момента погружения навески, что, согласно [183,184], свидетельствует о преобладании на поверхности кислотных центров Льюиса, образованных атомами или ионами алюминия, взаимодействующими с водой по механизму



или



Затем резкое снижение рН сменяется незначительным ростом на протяжении последующих 4-5 мин, что можно объяснять частичным отщеплением образовавшихся избыточных гидроксильных групп амфотерного типа.

2. Для суспензий образцов Sa и La (рисунок 3.19) и особенно образца Ls (рисунок 3.20) наблюдается плавный рост рН среды, что соответствует

преобладанию на поверхности основных центров Бренстеда, т.е. гидроксильных групп, относительно медленно диссоциирующих по основному механизму (с отщеплением всех ОН-групп), в частности групп типа  $-Al(OH)_2$  или  $=Si(OH)_2$ , образующихся в результате интенсивной гидратации материала при жидкофазных методах синтеза и подготовки.

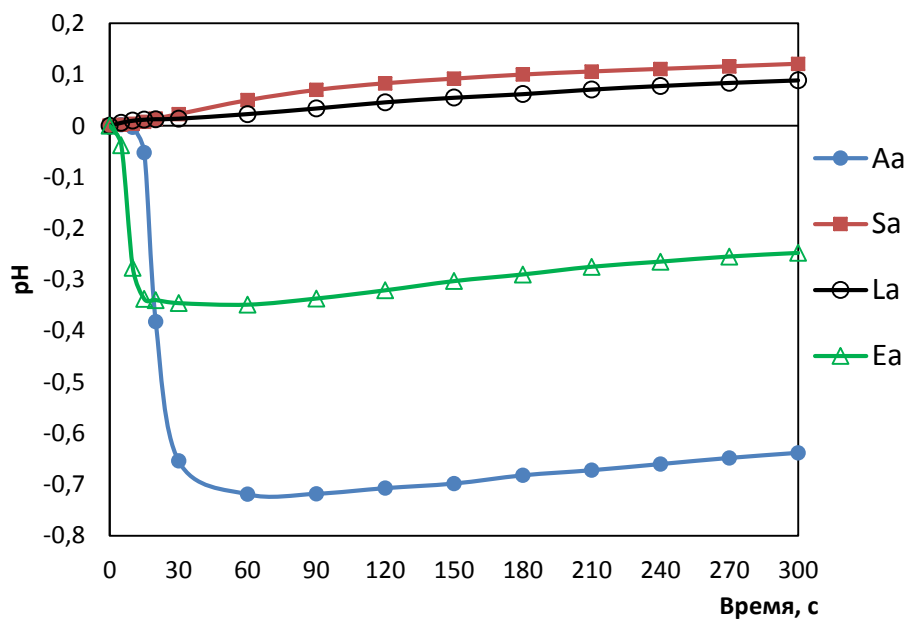


Рисунок 3.19 – Кинетика изменения pH водных суспензий образцов на основе  $Al_2O_3$

3. Для суспензий образцов Ts, Ps и As наблюдается незначительное плавное снижение pH в течение первой минуты после погружения (рис. 3.20), что соответствует относительно пассивному состоянию поверхности с преобладанием слабокислых Бренстедовских центров – гидроксильных групп, диссоциирующих по кислотному механизму с отщеплением протона, в частности силанольных Si-OH-групп.

4. Следует также отметить частичную растворимость образца Ea, о чем свидетельствует очень низкий (1-2%) коэффициент пропускания его суспензий в УФ-области после отстаивания раствора, а также очень медленное оседание суспензий образцов Ea и La, образующих наиболее устойчивые и крайне медленно оседающие взвеси, что может быть обусловлено как очень малым

размером частиц, так и их интенсивным взаимодействием с водной средой, препятствующим агрегированию частиц, характерному для материалов с преобладанием на поверхности гидроксильных групп.

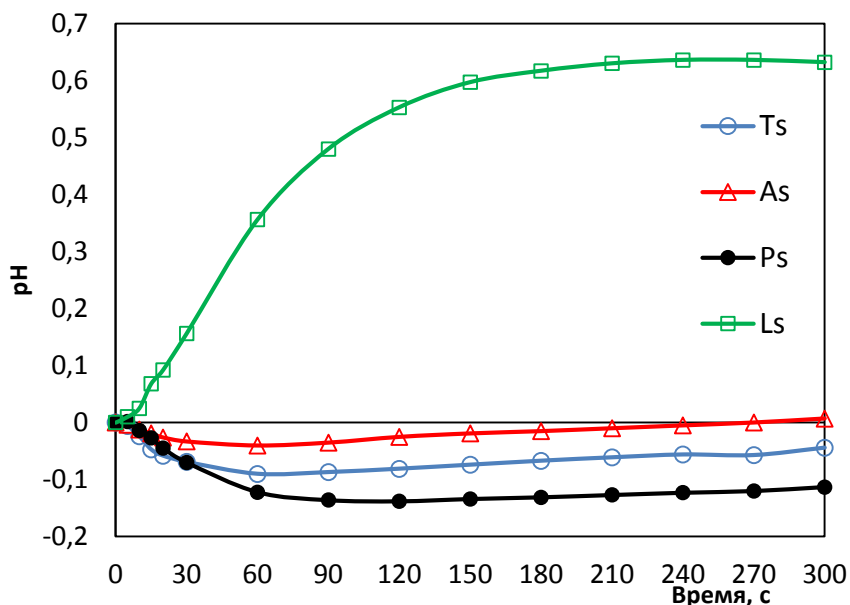


Рисунок 3.20 – Кинетика изменения pH водных суспензий образцов на основе SiO<sub>2</sub>

В целом полученные результаты показывают, что варьирование методов синтеза и обработки позволяют регулировать кислотно-основные свойства поверхности получаемого конечного материала в широких пределах от высокоактивного состояния поверхности с преобладанием Льюисовской кислотности (образцы Aa и Ea) до поверхности с выраженными основными свойствами (образец Ls), а также относительно пассивные состояния поверхности, характеризующиеся слабокислыми или слабоосновными свойствами.

### 3.3.2 Метод кислотно-основных индикаторов

Центры с величинами  $pK_a = -0.3$ , соответствуют атомам кислорода в силоксановых группах [135,213];  $pK_a = 5$  – обычно это одинарные гидроксильные

группы;  $pK_a=6.4$  – это двойные гидроксильные группы;  $pK_a=14.2$  – соответствуют ЛКЦ (атомы кремния или алюминия). Атомам кислорода с более выраженной Льюисовской основностью соответствуют центры с  $pK_a -4.4$  и  $-0.9$ . Основным (как правило тройным) гидроксильным группам соответствуют центры  $pK_a=8.8$ . Присутствие сильных Бренстедовских кислотных центров отражается на  $pK_a=0.8$  и  $2.5$ , а основных центров на  $-pK_a=10.5$  и  $12.8$ .

В таблицах 3.4. и 3.5. представлены спектры содержания активных центров на образцах подтверждая, что в целом наибольшая степень окисления наблюдается для образцов, приготовленных пламенным гидролизом (образцы Aa и As) и плазмохимическим синтезом (образец Ps, среди образцов кремнезема).

Таблица 3.4. Содержание активных центров  $Q(pK_a)$  для образцов  $SiO_2$  [212]

$pK_a \setminus$ Образец $SiO_2$	Ls	Ps	Ts	As
14.2	9.3	30.4	67.2	74.3
8.8	5.0	7.9	5.8	0.5
7.3	0.6	3.3	2.3	15.7
5.0	35.5	18.8	8.7	4.7
2.5	7.5	54.8	12.1	6.3
-0.3	3.2	6.5	4.6	6.3

Таблица 3.5. Содержание активных центров  $Q(pK_a)$  для образцов  $Al_2O_3$  [212]

$pK_a \setminus$ Образец $Al_2O_3$	La	Ea	Sa	Aa
14.2	15.0*	31.8 *	14.2*	48.7*
8.8	10.8	14.0	6.3	14.9
7.3	23.3	10.2	8.4	20.7
5.0	5.2	2.0	4.5	10.0
2.5	25.0	8.6	1.6	6.7



-0.3	11.7	6.3	12.3	19.2
------	------	-----	------	------

\*результаты могут быть недостоверными из-за частичной растворимости данных образцов, выделяющих в водную среду ионы, резко снижающие ее прозрачность в УФ-диапазоне, в котором проводятся измерения оптической плотности для данного индикатора.

Ниже дополнительно приведены результаты исследований в различных расположениях этих центров для образцов Ts и As, полученные в работе [2]. Распределение центров адсорбции на поверхности исследуемых порошков приведено на рисунке 3.21 [2].

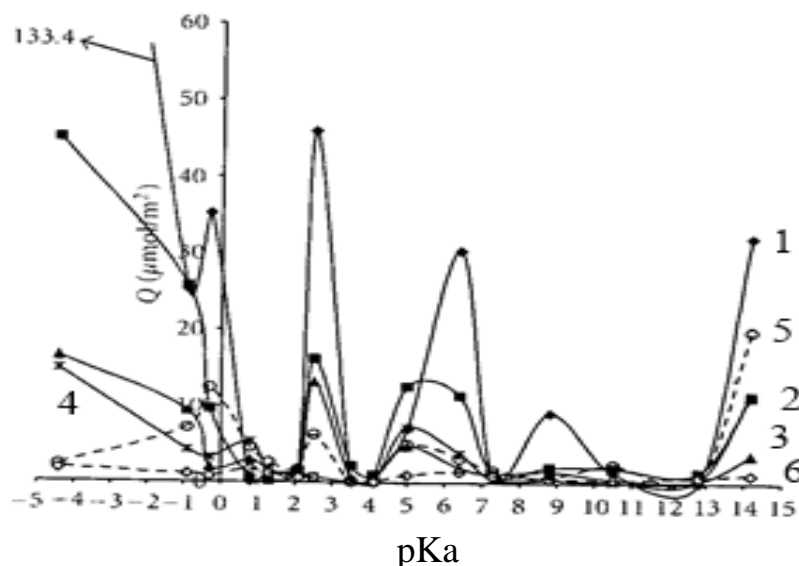


Рисунок 3.21 – Распределение центров адсорбции на поверхности образцов Ts59 (1), Ts100(2), Ts140(3), Ts150(4), As90(5), As380(6) [2]

Сопоставление распределения центров адсорбции на поверхности образцов As90 и Ts100 приведено на рисунке 3.22. На поверхности образца Ts100 преобладают центры с  $pK_a=14.2$  (атомы кремния или вакансии кислорода), относительно слабые ЛОЦ с  $pK_a=-0.3$  (атомы кислорода в силоксановых мостиках), и сильные Бренстедовские кислотные группы с

$pK_a=0...2$ , образованные гидроксильными группами, связанными с атомами кремния высокой Льюисовской кислотностью (сильными электроноакцепторными свойствами). Напротив, поверхность образца As90 обогащена атомами кислорода и содержит вакансии кремния, образующие сильные Льюисовские центры с  $pK_a=-4.5...-0.9$  и относительно более слабые Бренстедовские кислотные центры с  $pK_a=2...7$ .

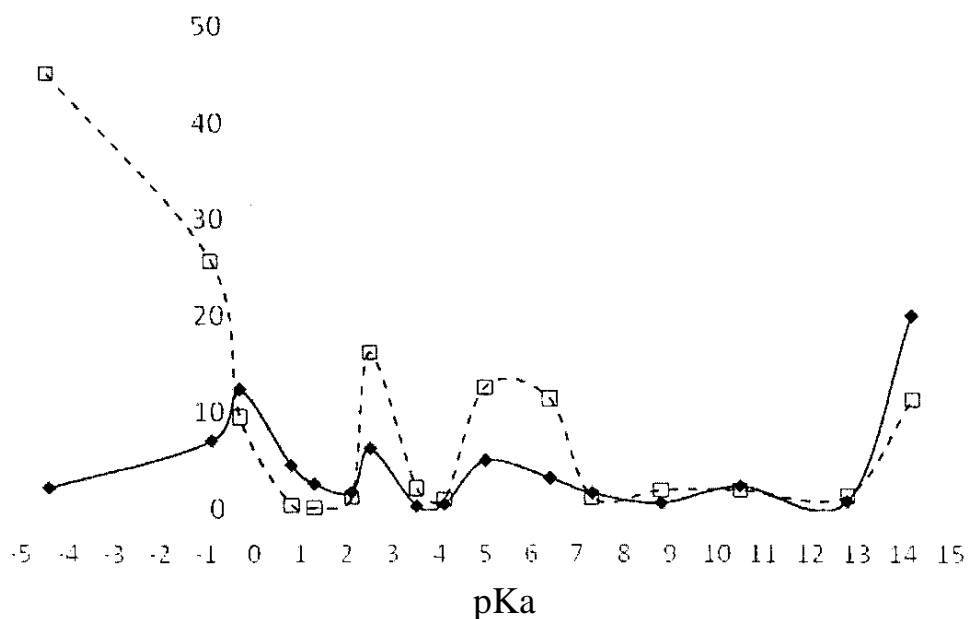


Рисунок 3.22 – Распределение центров адсорбции на поверхности образцов Ts100 (светлые символы) и As90 (темные символы) [2]

Это может объясняться условиями синтеза, а также особенностями формирования указанных групп на поверхности частиц в зависимости от ее кривизны и выхода на поверхность различных кристаллографических плоскостей. Повышенное содержание кислорода и значительно более низкое содержание кремния на поверхности образца As по сравнению с образцом Ts, по-видимому, обусловлено проведением синтеза в инертной атмосфере, что исключает протекание окислительных процессов в поверхностном слое.

### 3.3.3 Сопоставление результатов, полученных методами ИК спектроскопии, динамической рН-метрии и индикаторным методом.

Как указано выше, среди образцов  $\text{SiO}_2$  (таблица 3.3) самое сильное взаимодействие со средой ожидается у образца As [210]. Напротив, по данным динамической рН-метрии он характеризуется наименее интенсивным взаимодействием с водной средой, что может быть обусловлено компенсацией ЛКЦ и БКЦ, Льюисовскими основными центрами, образованными атомами кислорода, высокое содержание которых (наибольшее среди всех исследуемых образцов) было обнаружено по данным адсорбции кислотно-основного индикатора о-нитроанилина.

Как было показано выше, образцы Ps и Ts будут иметь более слабое взаимодействие с дисперсионной средой [210]. По кинетике рН образцы Ts и Ps тоже занимают промежуточное положение, что, по-видимому, обусловлено присутствием водородносвязанных ОН-групп, имеющих слабокислую реакцию [212]. Вероятно, несмотря на малую интенсивность полосы при  $3650 \text{ см}^{-1}$ , характерной для образца Ps, соответствующие ей центры отличаются более выраженными кислотными свойствами по сравнению с теми, которые соответствуют полосам при  $3690$  и  $3580 \text{ см}^{-1}$ , чем и обусловлено более интенсивное снижение рН у суспензии этого материала.

И наконец, образец Ls, будет характеризоваться наиболее слабым взаимодействием с дисперсионной средой [210]. Согласно кинетике изменения рН, образец Ls характеризуется наиболее интенсивным взаимодействием с водной средой, приводящим к росту её рН, что указывает на принадлежность обуславливающих это взаимодействие сильных Бренстедовских центров с характерной полосой при частоте  $2170 \text{ см}^{-1}$  не к кислотному (БКЦ), а к основному (БОЦ) типу (по-видимому, к группам  $=\text{Si}(\text{OH})_2$  или даже  $-\text{Si}(\text{OH})_3$ ) [212].

Что касается образцов оксида алюминия (таблица 3.3), то предположение о самом сильном взаимодействии со средой образца Aa [210] полностью

согласуется с результатами динамической рН-метрии, указывающими на наиболее выраженную Льюисовскую кислотность поверхности данного образца. В тоже время ожидается, что образцы La и Ea будут создавать самое слабое в группе взаимодействие со средой. По данным динамической рН-метрии образец La обладает слабоосновными свойствами, которые могут определяться преобладанием на его поверхности ОН-групп, характеризующихся полосами в области примерно  $3650\text{-}3800\text{ см}^{-1}$  и имеющих амфотерный или слабоосновный характер. Кинетика изменения рН среды, содержащей образец La показывает, что поверхность данного образца характеризуется выраженной Льюисовской кислотностью, менее интенсивной по сравнению с образцом Аа, что полностью согласуется с наблюдаемым присутствием ЛКЦ, указанных в таблице 3.3).

### 3.4. Структурное состояние наночастиц $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$

#### 3.4.1. Диоксид кремния

Результаты, представленные в разделе 3.4.1 опубликованы в работах [11,180].

При идентификации наночастиц, кроме структуры поверхности важным является вопрос об их внутренней структуре, составе элементарных ячеек наночастиц, пространственном распределении атомов, занятости узлов атомами в ячейках и т.д. И если для оксидов, имеющих строго определенные фазы на этот вопрос можно получить ответ, то данные о структурном состоянии рентгеноаморфных наночастиц  $\text{SiO}_2$  в литературе практически отсутствуют. Возможным решением здесь может стать метод имитационного моделирования аморфных структур  $\text{SiO}_2$ , с целью моделирования эталонного аморфного домена  $\text{SiO}_2$ . Эти данные в дальнейшем могут быть использованы для характеристики объемной структуры рентгеноаморфных  $\text{SiO}_2$ , в частности наночастиц образцов Ts [214] и As [215].

Для этого были выполнены:

- формирование модельной элементарной ячейки  $\text{SiO}_2$  в рентгеноаморфном состоянии;
- определение её стабильности;
- на основе модельной элементарной ячейки определение параметров элементарных ячеек реальных наночастиц  $\text{SiO}_2$  различными методами синтеза;
- полнопрофильное уточнение структурных параметров относительно модельной элементарной ячейки  $\text{SiO}_2$ ;
- оценка стабильности элементарных ячеек реальных наночастиц на основе расчетов энергии связи атомов в наночастицах.

#### 3.4.1.1 Результаты имитационного моделирования $\text{SiO}_2$

Параметры элементарной ячейки  $\text{SiO}_2$  приведены в таблице 3.6, включая номера карточек исходных кристаллических фаз  $\text{SiO}_2$  в базе COD [189]. Для определения фазовой стабильности ячейки, из первых принципов была вычислена энергия смешения аморфного  $\text{SiO}_2$ . Структурные параметры оксида  $\text{SiO}_2$ , и составляющих его элементов Si и  $\text{O}_2$ , полностью определяют начальные данные для расчетов полной энергии ячеек (табл. 3.6). Расчеты производили при 0 К в рамках функционала электронной плотности стандартным псевдопотенциалом локальной электронной плотности (LDA), детали кода приведены в [216,217]. Волновые функции валентных электронов анализировались в базисе плоских волн с радиусом обрезания кинетической энергии в 330 эВ.

Таблица 3.6 – Структурные параметры аморфных  $\text{SiO}_2$  в исходном состоянии

Номер карточки	96-901-3493	96-151-2542	96-901-1648
Компонент	$\text{SiO}_2$	Si	$\text{O}_2$

a (нм)	1.97977	0.54689	0.6780
b (нм)	1.94267	0.54689	0.6780
c (нм)	1.40507	0.54689	0.6780
$\alpha$ (град)	94.13	90.00	90.00
$\beta$ (град)	96.35	90.00	90.00
$\gamma$ (град)	77.78	90.00	90.00
Пространственная группа	P1 Triclinic	Fd-3m Cubic	Pm-3m Cubic

Энергию смешения вычисляли из соотношения [218,219]:

$$E_c = E_t - [xE_{Si} + yE_{O_2}], \quad (3.1)$$

Где  $E_t$  - полная энергия ячейки  $SiO_2$ ,  $x$ ,  $y$  – относительное число атомов кремния и кислорода, входящих в оксид,  $E_{Si}$ ,  $E_{O_2}$  - полные энергии кремния и кислорода соответственно. Полученные данные (таблица 3.7) указывают на высокую стабильность модельной аморфной ячейки  $SiO_2$ .

Таблица 3.7 – Параметры исследованных наночастиц  $SiO_2$

Символ фазы	Удельная поверхность, г/м <sup>2</sup>	Число атомов			Энергия, эВ
		домен	Si	O	
$SiO_2$	–	144	48	96	-46346.584
Ts59	59	144	48	96	-46616.5749
Ts84	84	144	48	96	-46643.6415
Ts110	110	144	48	96	-46186.88846
As200	200	144	48	96	-46625.7271
As300	300	144	48	96	-46582.07122
$SiO_2$	-	16	10	6	-363.207
Ps110	110	16	10	6	-363.2069

Ls110	110	16	10	6	-363.207
Si	–	18			-1728.409
O <sub>2</sub>	–	8			-3271.886

На рисунке 3.23 приведено пространственное распределение атомов, построенное по параметрам элементарной ячейки SiO<sub>2</sub> в оптимизированном состоянии (таблица 3.8). Ей была присвоена примитивная пространственная группа (P1, триклинная система, таблица 3.6). Кроме того, по известным относительным координатам атомов были рассчитаны структурный фактор ячейки и её интегральная интенсивность. Полученные данные позволили использовать эту модельную ячейку для полнопрофильного уточнения методом Ритвельда структурных параметров реальных наночастиц (таблица 3.8).

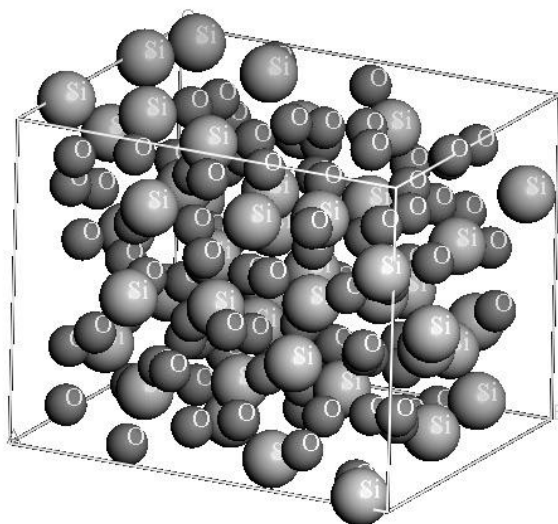


Рисунок 3.23 – Взаимное расположение атомов кремния (светлые) и кислорода (темные) в исходной ячейке аморфного SiO<sub>2</sub>

Данные, представленные на рисунках 3.24, 3.25 были получены полнопрофильным уточнением структурных, профильных и т.д. параметров расчетных интенсивностей модельной элементарной ячейки SiO<sub>2</sub>, из результатов таблицы 3.6.

Как видно на рисунках 3.24, 3.25 дифрактограммы исследуемых веществ соответствуют рентгеноаморфному состоянию (отсутствуют рефлексы). А параметры элементарных ячеек (таблице 3.8) исследованных частиц показали критерии согласия теоретических и экспериментальных интенсивностей  $R_{wp} = 4.58$  (Ts-59), 4.34 (Ts-84), 4.21 (Ts-110), 4.01 (As-200), 3.98% (As-300), что говорит о хорошей точности расчетных данных.

Результаты расчетов энергии смешения (таблица 3.7) указывают на то, что решетки наночастиц Ts и As оказываются даже более стабильными по отношению к исходной рентгеноаморфной ячейке  $SiO_2$ . Энергия связи атомов в наночастицах Ps и Ls (равна  $-E_c$ ) также свидетельствует о высокой стабильности их ячеек.

Таблица 3.8 – Параметры ячеек исследованных частиц

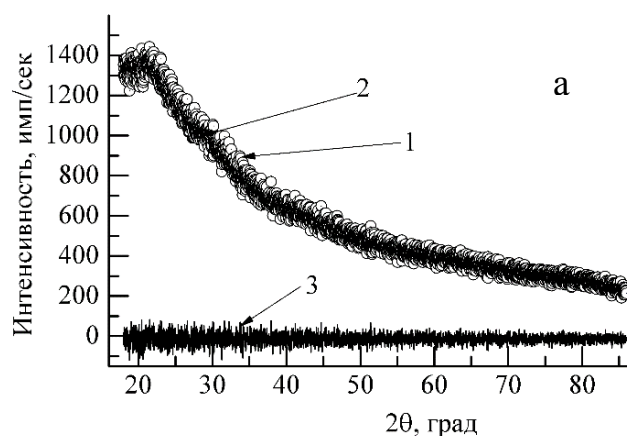
Состояние	a, (Å)	b, (Å)	c, (Å)	$\alpha$ (град.)	$\beta$ (град.)	$\gamma$ (град.)	Простр. группа
Исходный аморфный $SiO_2$	19.7977	19.4267	14.0507	94.1259	96.3509	77.7877	P1, Triclinic
Ts59	19.79905	19.429835	14.05247	94.1268	96.35936	77.79535	P1, Triclinic
Ts84	19.7977	19.4267	14.0507	94.1259	96.3509	77.7877	P1, Triclinic
Ts110	19.7977	19.4267	14.0507	94.1259	96.3509	77.7877	P1, Triclinic
As200	19.7977	19.4267	14.0507	94.1259	96.3509	77.7877	P1, Triclinic
As300	19.7977	19.4267	14.0507	94.1259	96.3509	77.7877	P1, Triclinic



Исходное	6.788	6.7972	6.7953	89.08	89.62	90.59	P1, Triclinic
Ps110	6.787957	6.797177	6.795302	89.08	89.62	90.59	P1, Triclinic
Ls110	6.788	6.7972	6.7953	89.08	89.62	90.59	P1, Triclinic

Важно отметить, что вариации в величине энергии связи и кристаллографических параметров, для всех исследованных наночастиц  $\text{SiO}_2$ , оказались незначительными и не могут служить объяснением вариации практического использования. Но они могут проявиться опосредованно, например, изменяя состав и взаиморасположение атомов поверхности атомов, что может быть отмечено на спектрах кислотно-основных центров [2].

Однако нужно отметить, что энергия связи образцов Ts возрастает с ростом удельной поверхности, т.е. в направлении  $E_c(\text{Ts59}) < E_c(\text{Ts84}) < E_c(\text{Ts110})$  (таблица 3.7), а у образцов As, наоборот, снижается:  $E_c(\text{As200}) > E_c(\text{As300})$ .



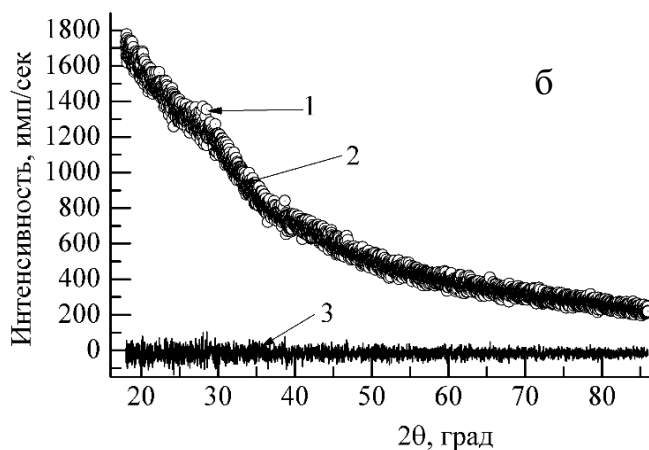


Рис. 3.24 Дифрактограммы: Ps-110 (а) и Ls-110 (б). 1 – эксперимент, 2 – интегральная интенсивность, 3 – их разность.

### 3.4.2. Оксид алюминия

#### 3.4.2.1 Особенности имитационного моделирования $Al_2O_3$

Результаты, представленные в разделе 3.4.2. опубликованы в работах [12,32,205].

В значительной мере условия моделирования совпадали с условиями для диоксида кремния, описанными в разделе 2.6.

На основе экспериментальных дифрактограмм наночастиц  $Al_2O_3$  производилась качественная идентификация с эталонными фазами  $Al_2O_3$  различных модификаций [189,216] в trial версии среды Match. Было установлено, что для наночастиц Та и Аа оптимальным выбором исходного эталона является гамма оксид алюминия (решетка № 96-100-0443 база COD [189]). Для образцов La, Sa и Ea в качестве эталонов использовались решетки альфа оксида алюминия из кристаллографических баз (№96-120-0006, Corundum\_0012922, базы COD, AMCSD [188,189]), символически обозначенные как Т и S соответственно (рисунок 3.26).

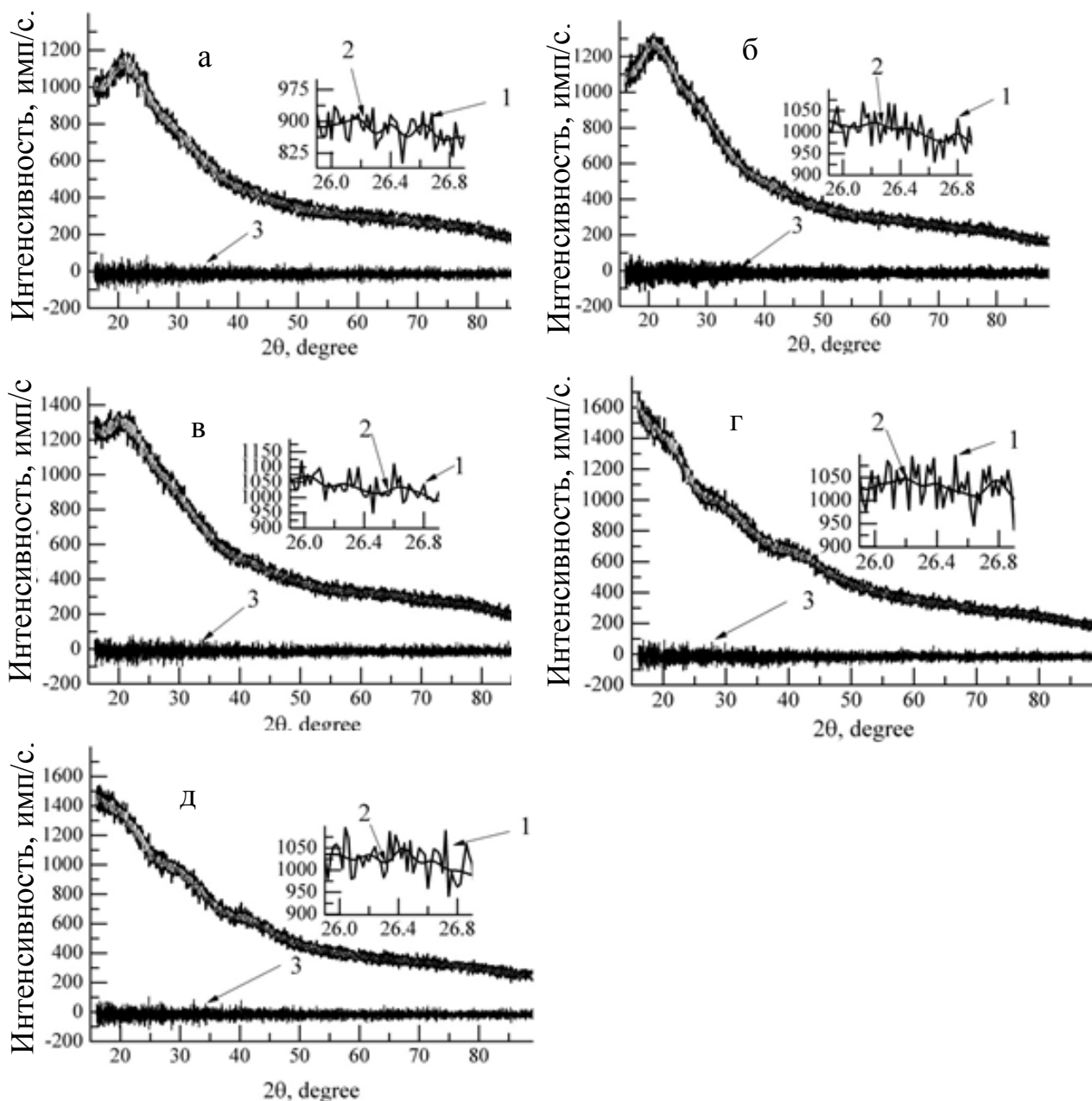


Рисунок 3.25 – Дифрактограммы образцов: а) Ts59, б) Ts84, в) Ts110, г) As200, д) As300. Сопоставление (маленький график) эксперимента (1) и расчета (2), их разность (3)

После спецификации начальной структуры посредством молекулярной динамики (МД) эталонная решетка аморфизировалась (удалялась орторомбичность решетки) в программном коде Amorphous [188,217] с ограничением близкого контакта атомов.

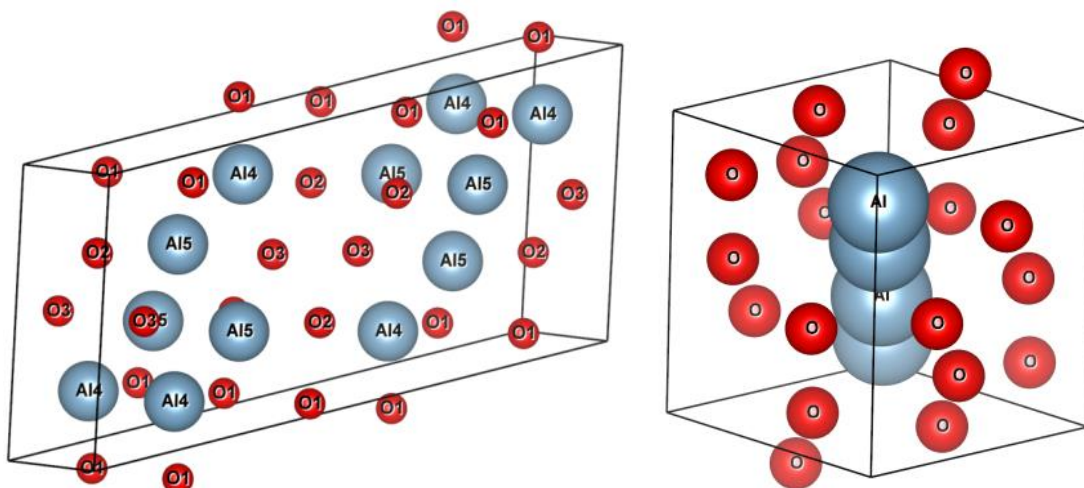


Рисунок 3.26 – Пространственное распределение атомов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : решетка T (слева); б) решетка S (справа).

Было установлено, что для оптимизированного домена  $\text{Al}_2\text{O}_3$  плотность энергии оказалась равной  $-18.704$  ккал / мол, при весовой атомной плотности  $3.2$  г/см<sup>2</sup>. Данная плотность определяет размеры кубического «домена», где сосредоточены атомы исследуемого материала. На конечном этапе была построена аморфная суперячейка  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , состоящая из 4-х «доменов» с известным пространственным распределением атомов, на которых было достигнуто силовое равновесие.

Так как изначально в расчетах была удалена кристаллическая решетка оксида алюминия (удален дальний порядок), то структура атомов может рассматриваться как суперячейка рентгеноаморфных наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Аналогично ячейкам  $\text{SiO}_2$ , ей можно присвоить примитивную пространственную группу, и могут быть рассчитаны структурные факторы, относительные координаты атомов, а также интегральные интенсивности с целью идентификации экспериментальных дифрактограмм реальных  $\text{Al}_2\text{O}_3$  различных методов синтеза. Результаты расчетов структурных параметров модельной суперячейки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приведены в таблице 3.9.

### 3.4.2.2 Результаты имитационного моделирования $Al_2O_3$

В таблице 3.9 приведены результаты расчетов структурных параметров  $Al_2O_3$ , соответствующих модельной суперячейке в исходном состоянии, и указаны структурные параметры суперячеек реальных наночастиц  $Al_2O_3$  разных методов синтеза, уточненные методом Ритвельда. Из первых принципов была вычислена энергия смешения суперячеек реальных наночастиц  $Al_2O_3$  разных методов синтеза. Это позволило сделать вывод о фазовой стабильности суперячеек относительно расслоения на фазы с решетками Al, O. Так же, как и в случае  $SiO_2$ , структурные параметры суперячеек  $Al_2O_3$  (таблицы 3.9, 3.10) и решеток чистых элементов Al, O, а также относительные координаты атомов полностью определяют исходные данные для расчетов полной энергии решеток указанных фаз и энергии связи. Расчеты производились при 0 К в рамках функционала электронной плотности стандартным псевдопотенциалом локальной электронной плотности (LDA). Волновые функции валентных электронов анализировались в базисе плоских волн с радиусом обрезания кинетической энергии в 330 эВ.

Таблица 3.9 – Параметры ячеек наночастиц после структурного уточнения

Образец	Объем (нм <sup>3</sup> )	a (нм)	b (нм)	c (нм)	$\alpha$ (град.)	$\beta$ (град.)	$\gamma$ (град.)	Простр группа
Ta(1)	1.698	1.1918	1.1912	1.1961	89.24	90.46	91.35	P1 Triclinic
Ta(2)	1.687	1.1820	1.2018	1.1887	91.40	90.27	91.71	
Ta(4)	1.646	1.1888	1.1954	1.1839	89.88	100.37	96.03	
Pa(5)	1.691	1.1759	1.2101	1.1897	88.47	89.39	92.26	
Aa(6)	1.699	1.1981	1.1942	1.1887	88.56	90.23	92.14	
Исход- ное состо-	1.692	1.1915	1.1915	1.1915	90.00	90.00	90.00	

яние								
------	--	--	--	--	--	--	--	--

Относительное число атомов, входящих в ячейку, были равны  $x=(80/14)$ ,  $y=(88/16)$ , где 80, 88 - число атомов в суперячейке, а число атомов в решетках Al, O составляло 14 и 16 –соответственно. Для расчетов энергии решеток Al, O были использованы эталоны №96-900-8461 и 96-151-2528 из базы COD [189]. Результаты расчетов энергии суперячеек реальных  $Al_2O_3$  приведенные в таблице 3.8 показывают, что вариация метода синтеза заметно отражается на величине энергии суперячеек, хотя все они остаются высокостабильными.

Таблица 3.10 – Параметры наночастиц: удельная поверхность, энергия смещения суперячейки  $Al_2O_3$ , доля кристалличности

Образец	Удельная поверхность, $m^2/g$	Число атомов			Энергия решетки, эВ	Энергия смещения, эВ	Доля кристалличности, %
		$Al_2O_3$	Al	O			
Ta(1)	39.66	168	80	88	-41591.090	$-2.228 \cdot 10^4$	29.17
Ta(2)	53.21				41695.587	$2.239 \cdot 10^4$	36.33
Ta(4)	7.5				-42301.916	$-2.299 \cdot 10^4$	64.80
Pa(5)	5				-41791.478	$-2.248 \cdot 10^4$	26.74
Aa(6)	130				-42200.949	$-2.289 \cdot 10^4$	28.54
Исх.сост ояние	–						-42760.582

На рисунке 3.27 для приведено пространственное распределение атомов в модельной суперячейке  $Al_2O_3$ , которая была использована для структурной идентификации и уточнения структурных параметров методом Ритвельда, реальных наночастиц  $Al_2O_3$ . Для суперячейки был рассчитан структурный фактор и интегральная интенсивность по известной пространственной группе (триклинная система P1), параметрам ячеек и относительным координатам атомов (рисунок 3.27).

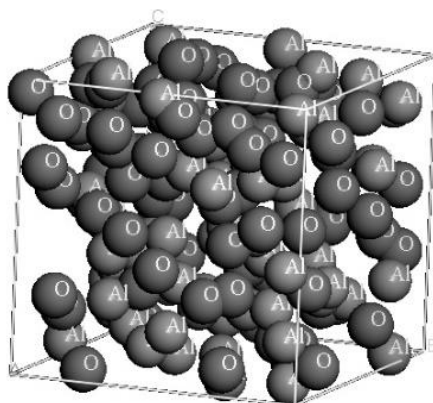
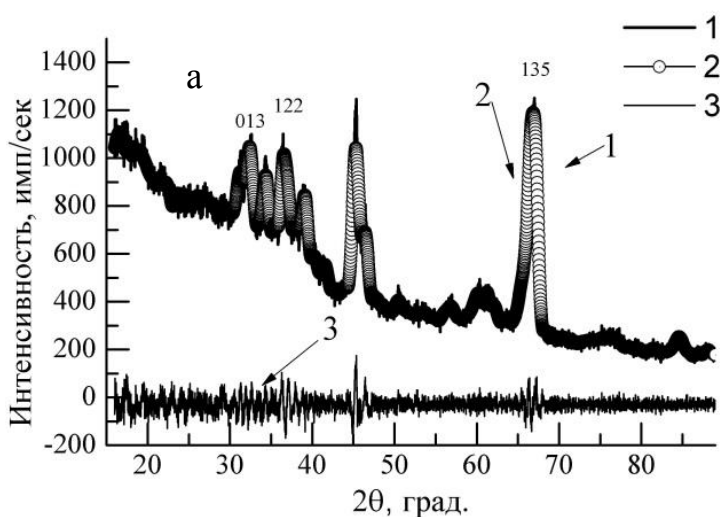
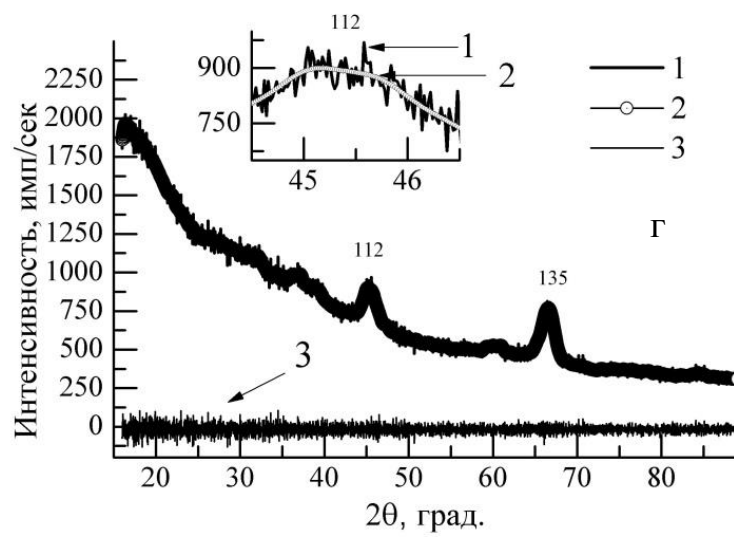
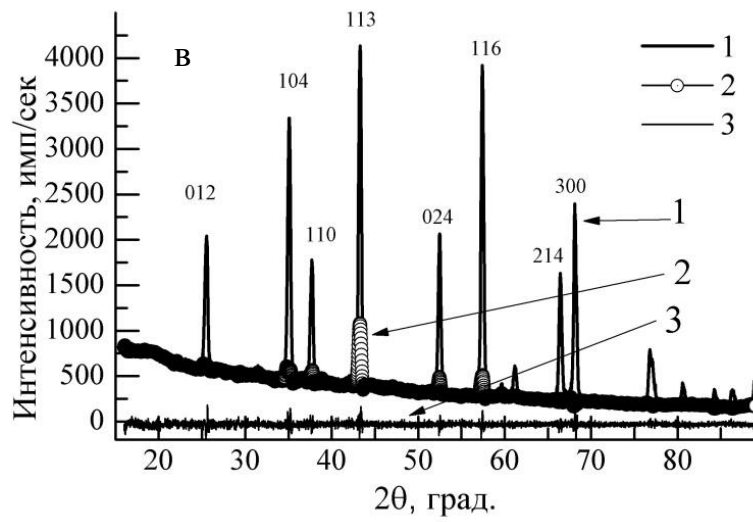
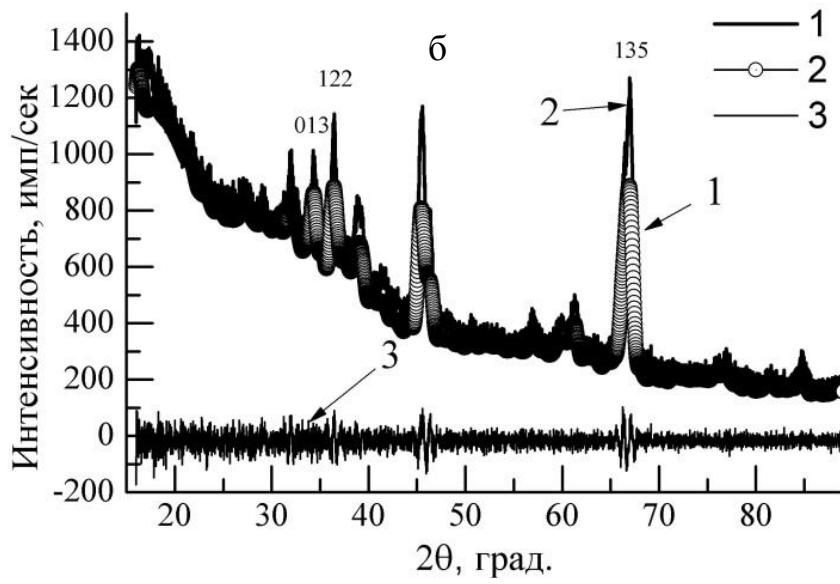


Рисунок 3.27 – Взаимное расположение атомов алюминия (светлые) и кислорода (темные) в исходной ячейке аморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$

На рисунках 3.28 (а – д) приведены расчетные и экспериментальные дифрактограммы исследованных частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Теоретические дифрактограммы были получены полнопрофильным уточнением структурных, профильных, и т.д. параметров расчетных интенсивностей суперячейки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на основе данных таблицы 3.9.







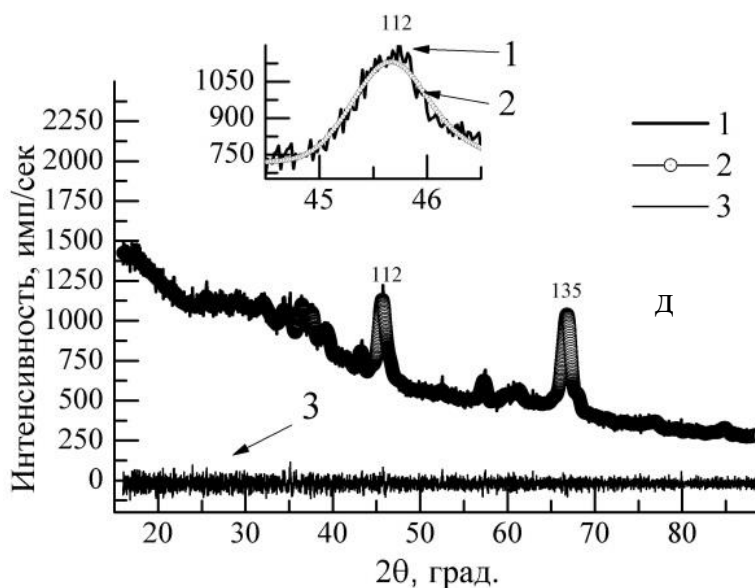


Рисунок 3.28 – Дифрактограммы образцов: а) Та39, б) Та53, в) Са, г) Аа, д) Ра. Сопоставление эксперимента (1), расчета (2), их отклонение (3)

При количественном фазовом анализе исследовался вклад в интегральную интенсивность как кристаллической фазы (№ 96-100-0443,  $Al_2O_3$ ), так и модельной суперячейки. Было установлено, что для реальных наночастиц разных методов синтеза эти вклады оказались разными.

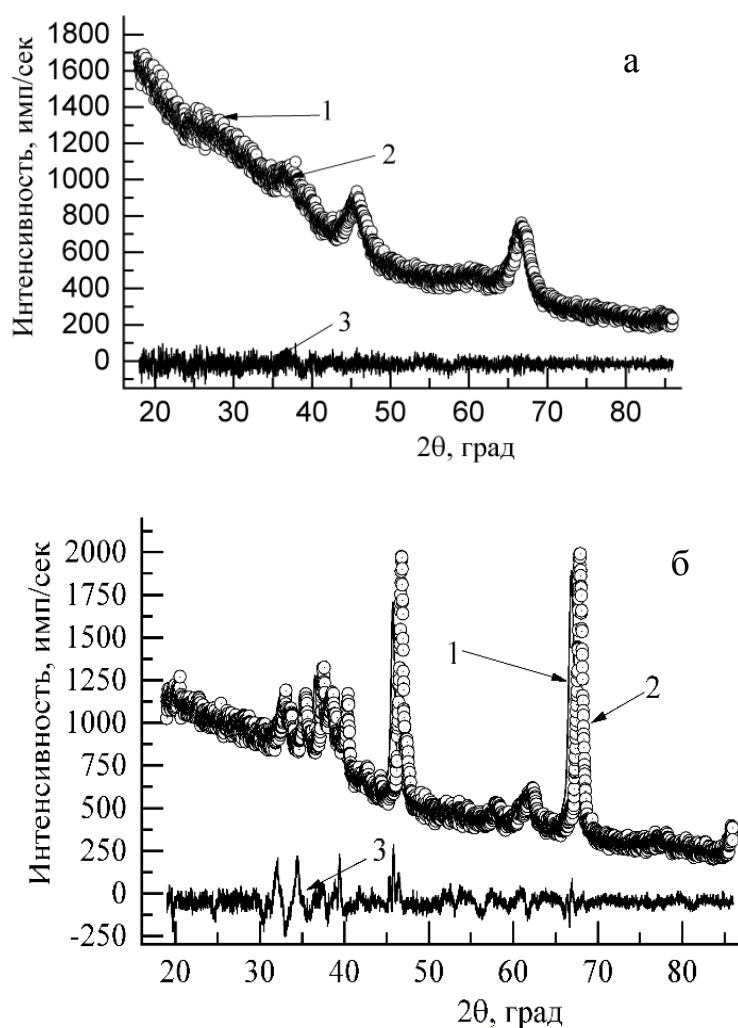
Для образца Та №1 – 99.55 и 0.01% соответственно; для образца Та №2 – 85.21 и 14.49% соответственно; для образца Са – 82.5 и 17.28% соответственно; для образца Аа – 99.68%; для образца Ра – 99.63%. Критерии согласия составили:  $R_{wp}$  = 5.47, 4.78, 4.93, 3.64, 3.89 % соответственно.

Для образцов La сопоставление осуществлялось с решеткой Т, вклад которой был доминирующим (рисунок 3.29.а). Образцы Ea оказались смесью двух решеток Т и S, параметры которых приведены в таблицах 3.12–3.16. Их критерии согласия, были равны  $R_{wp}$  = 3.96, 7.37% соответственно.

Результаты расчетов энергии смешения  $Al_2O_3$  серий La и Ea приведены в таблице 3.16, показывая, что модельные решетки являются высокостабильными.

Таким образом, было установлено, что значительную долю в исследованных наночастицах составляет суперячейка оксида алюминия, находящаяся в полукристаллическом состоянии.

На рисунке 3.28 видно, что дифрактограммы соответствуют полукристаллическому состоянию с высокой долей рентгеноаморфной фазы, объем которой варьируется в широком диапазоне (таблица 3.10). Кроме того, при увеличении удельной поверхности наночастиц доля кристалличности изменяется немонотонно, что показано для образцов Та (№ 1-4). У образцов № 6 (Аа), №9 (Ра) доля кристалличности изменяется значительно слабее (таблица 3.10.) [205].



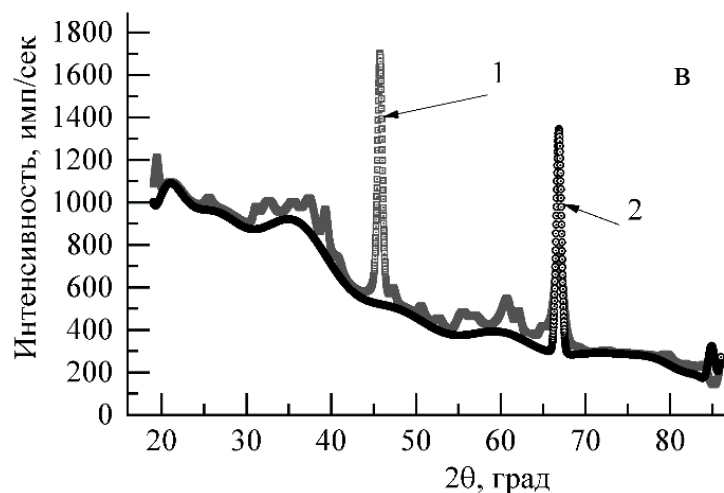


Рисунок 3.29 – Дифрактограммы образцов: а) La, б) Ea, в) выделение фаз Т-1 и S-2. Сопоставление эксперимента (1), расчета (2), их разность (3)

Интересно отметить, что в состояниях Та, Аа, Ра объемы ячеек реальных частиц незначительно отличаются от объема суперячейки в исходном состоянии (таблица 3.9). У образца Та №4 объем решетки оказывается наименьшим, в результате сжатия суперячейки в плоскости залегания векторов  $a$ ,  $b$ .

Для наночастиц серий La и Ea ситуация выглядит несколько иначе [205]:

1) основную долю жидкофазного образца La составляет аморфная фаза ( $\sim 0.97$  T, таблица 3.12),

2) основную долю электровзрывного образца Ea составляет смесь фаз Т и S (таблицы 3.14, 3.15), доля которых равна  $\sim 0.79$  и  $0.17$  соответственно.

Результаты их полнопрофильного уточнения и другие параметры приведены в таблицы 3.11-15.

Таблица 3.11 – Структурные параметры  $Al_2O_3$ . Жидкофазный синтез [205]

Структур	Состояни	a (нм)	b (нм)	c (нм)	$\alpha$ (град.)	$\beta$ (град.)	$\gamma$ (град.)	Простр. группа
a	e							

Т	Исходн.	1.1795	0.2910	0.5621	90.00	103.79	90.00	C2/m, монокл.
	Уточнен.	1.204746 5	0.27031 56	0.6107 228	90.00	104.71	90.00	

Таблица 3.12 – Относительные координаты атомов в решетке Т.  
Жидкофазный синтез [205]

Атомы	Состояние	x	y	z	Эквив.	Занятость	R <sub>wp</sub>	Доля, %
O	Исходн	0.16619	0	0.09877	0.01267	1.00	3.964	97.152
	Уточнен	0.163	0	0.123	0.01267	0.01267		
O	Исходн	0.56966	0	0.31235	0.01267	1.00		
	Уточнен	0.489	0	0.261	0.01267	0.01267		
O	Исходн	0.91617	0	0.46845	0.01267	1.00		
	Уточнен	0.83	0	0.439	0.01267	0.01267		
Al	Исходн	0.15117	0	0.83127	0.01267	1.00		
	Уточнен	0.101	0	0.794	0.01267	0.01267		
Al	Исходн	0.27202	0	0.64758	0.01267	1.00		
	Уточнен	0.352	0	0.687	0.01267	0.01267		

Таблица 3.13 – Структурные параметры Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Синтез электровзрывом  
проволоки [205]

Структура	Состояние	a (нм)	b (нм)	c (нм)	α (град.)	β (град.)	γ (град.)	Простр. группа
Т	Исходн.	1.1795	0.2910	0.5621	90.00	103.790	90.00	C2/m, моноклинная
	Уточнен.	1.1947	0.2853	0.5539	90.00	105.478	90.00	
S	Исходн.	0.5120	0.5120	0.5120	55.280	55.280	55.280	R-3C, тригональная
	Уточнен.	0.51236	0.51236	0.51236	55.03	55.03	55.03	

Таблица 3.14 – Относительные координаты атомов в решетке Т. Синтез электровзрывом проволоки [205]

Атомы	Состояние	x	y	z	Эквив.	Занятость	Доля, %
O	Исходн.	0.163	0	0.123	0.01267	1	79.134
	Уточнен.	0.05206	0	0.00074	0.01267	1	
O	Исходн.	0.489	0	0.261	0.01267	1	
	Уточнен.	0.56517	0	0.27674	0.01267	1	
O	Исходн.	0.83	0	0.439	0.01267	1	
	Уточнен.	0.94956	0	0.59524	0.01267	1	
Al	Исходн.	0.101	0	0.794	0.01267	1	
	Уточнен.	0.14416	0	0.81285	0.01267	1	
Al	Исходн.	0.352	0	0.687	0.01267	1	
	Уточнен.	0.26246	0	0.63903	0.01267	1	

Таблица 3.15 – Относительные координаты атомов в решетке S. Электровзрыв проволочки [205]

Атомы	x	y	z	Эквив.	Занятость	Rwp	Доля, %
O	0.553	-0.053	0.25	0	1	7.369	17.028
Al	0.355	0.355	0.355	0	1		

Таблица 3.16 – Энергия смещения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [205]

Метод	Фаза	E <sub>t</sub> , эВ	E <sub>c</sub> , эВ	E <sub>Al</sub> , эВ	E <sub>O</sub> , эВ
La	T	-5723.625753	-356.89	-228.63489	-3272.9775
Ea	T	-5649.928373	-279.799		
	S	-2863.38232	-184.906		

На рисунке 3.29 показано, что жидкофазный образец La соответствует рентгеноаморфному состоянию, а доля вкладов основных рефлексов в интегральную интенсивность незначительна (рисунок 3.25.a). Рентгеноаморфное состояние состоит из 12 полиэдров с центральным атомом Al. Представлены полиэдры двух типов: угловые и многогранники с ребрами [220]. В случае образца Ea, полуаморфное состояние имеет вид 6 полиэдров (многогранники с ребрами).

Таким образом, методами Ритвельда и имитационного моделирования установлена суперячейка оксида алюминия, которая с высокой точностью описывает экспериментальные дифрактограммы реальных наночастиц оксида алюминия, не смотря на вариацию удельной поверхностью и степень кристалличности. Выявленное изменение объемного и поверхностного перераспределения атомов, может быть источником как вариации плотности и интенсивности кислотно-основных центров, как было показано в [2], так и изменения взаимодействия наночастиц со средой в случае низкой кристалличности.

### 3.4.3. Механические характеристики аморфных наночастиц

Результаты, представленные в данном разделе опубликованы в работе [221].

Представляют определенный интерес сведения о механических характеристиках аморфной фазы SiO<sub>2</sub>, элементарная ячейка которой находится в геометрически оптимизированном состоянии. Расчеты производились в программе GULP [222]. На основе аморфной ячейки SiO<sub>2</sub> была построена триклинная суперячейка 3x3x3 с параметрами:  $a=20.3640$ ,  $b=20.3916$ ,  $c=20.3859$ ,  $\alpha=89.06$ ,  $\beta=89.63$ ,  $\gamma=90.59$  и пространственной группой  $P1$ , в которой находилось 432 атома (химическая формула Si<sub>270</sub>O<sub>167</sub>) (рис. 3.26). В качестве потенциалов двухчастичного взаимодействия использовалась библиотека reaxff6.0.

Суперячейка предварительно оптимизировалась при фиксированном объеме с нейтральными эффективными зарядами, ковалентными радиусами 0.73 и 1.2 Å атомов O и Si соответственно. Было установлено, что модуль Юнга равен 40.899, 66.668, 53.48 ГПа в направлениях осей X, Y, Z соответственно. Значения модулей сдвига G и объемного модуля B приведены в таблице 3.17. Полученные данные хорошо согласуются с модельными расчетами и экспериментальными результатами, представленными в работах [223,224]. В суперячейке SiO<sub>2</sub> (рис. 3.30) выделяется тетрагональная сетка, состоящая из SiO<sub>4</sub> звеньев, распределенных случайным образом в объеме. Вследствие малой подвижности элементов Si и O ожидается, что при сохранении стабильности перестройка суперячейки Si<sub>270</sub>O<sub>167</sub> возможна в результате взаимного перераспределения тетраэдров SiO<sub>4</sub>.

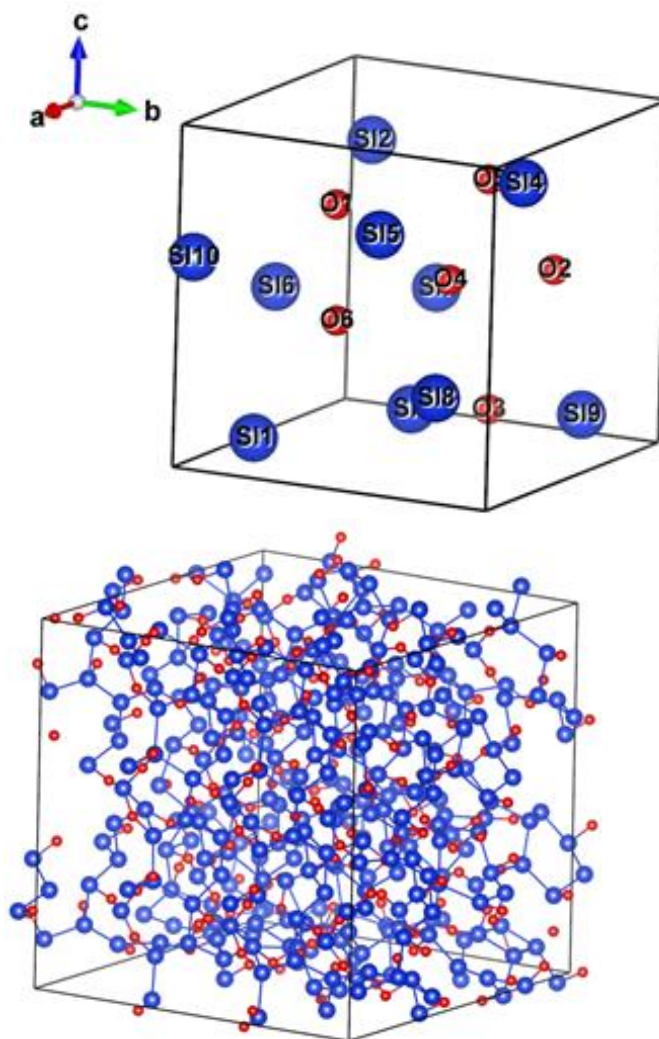


Рисунок 3.30 – Аморфная ячейка (сверху) и суперячейка системы  $\text{SiO}_2$  (снизу). На рисунке отмечены меткой номера атомов

Дополнительно были рассчитаны упругие модули  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на основе потенциала Streitz–Mintmire [222,225] для аморфной и полуморфной решеток T и S после предварительной геометрической оптимизации (таблица 3.18). Для сравнения приведены экспериментальные значения упругих характеристик кристаллических фаз [220], которые оказываются несколько выше, чем вычисленные значения.

Аналогичный вывод был получен в работе [220] на основе анализа зависимости энергия/объем соответствующей кривой Бёрча-Мурнахена. Для сравнения в таблице 3.18 также приведены значения для  $\alpha$  и  $\gamma$  оксидов алюминия.

Таблица 3.17 – Объемный модуль упругости (B) и модуль сдвига (G) аморфной суперячейки  $\text{SiO}_2$

	Reuss	Voigt	Hill
<i>B</i> , ГПа	35.853	44.614	40.234
<i>G</i> , ГПа	17.9908	20.22937	19.11009

Таблица 3.18 – Модули упругости частиц оксида алюминия

Метод	Фаза	B (ГПа)	G (ГПа)	E (ГПа)
La	T	192.384	102.335	141.865
Ea	T	192.384	102.335	340.952
	S	241.174	137.823	358.564
Эксперимент		253	164	404.6
Работа [220]		193.41	141	340.3



$\alpha$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	253	164	404.6
$\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	219		

### 3.5. Фрактальная размерность наночастиц

Результаты, представленные в данном разделе опубликованы в работе [226].

Величины фрактальной размерности наночастиц SiO<sub>2</sub>, и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приведены в таблицах 3.19 и 3.20, а также отображены на рисунках 3.27 и 3.28, соответственно [226].

Как видно из рисунка 3.31, для всех видов наночастиц при росте удельной поверхности, фрактальная размерность растет практически линейно (рисунок 3.31). В то же время, видно, что способ изготовления значительно сильнее влияет на величину фрактальной размерности [210,226].

Таблица 3.19 – Характеристики наночастиц SiO<sub>2</sub>

№	Образец	S, кв.м /г	d <sub>средн</sub> , нм	D2	Погреш ность	D3
1	Ts50	50	49.42	1.36	0.02	2.04
2	Ts90	92	29.55	1.40	0.03	2.10
3	Ts140	140	19.55	1.42	0.03	2.13
4	Ts150	150	18.45	1.45	0.03	2.18
5	As380	380	7.18	1.54	0.002	2.31
6	As300	300	9.09	1.52	0.002	2.28
7	As200	200	13.64	1.50	0.002	2.25
8	As90	90	30.30	1.47	0.002	2.21
9	Ls	100	25	1.76	0.02	2.64
10	Ps	100	25	1.5	0.02	2.25

Таблица 3.20 – Сопоставление дисперсных и фрактальных характеристик наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$

№	Образец	$S$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$d_{\text{средн}}$ , нм	D2	Погрешно сть	D3
1	Ta	40	37.5	1.59	0.03	2.39
2	Ta	53	28.3	1.61	0.03	2.42
3	Ta	114	13.16	1.68	0.03	2.52
4	Aa	130	11.54	1.74	0.003	2.61
5	Aa	100	15.0	1.73	0.003	2.60
6	Aa	65	23.1	1.71	0.003	2.57
7	Sa	7.5	200	1.85	0.002	2.78
8	La	55	23	1.92	0.002	2.88
9	Ea	25	50	1.94	0.002	2.91

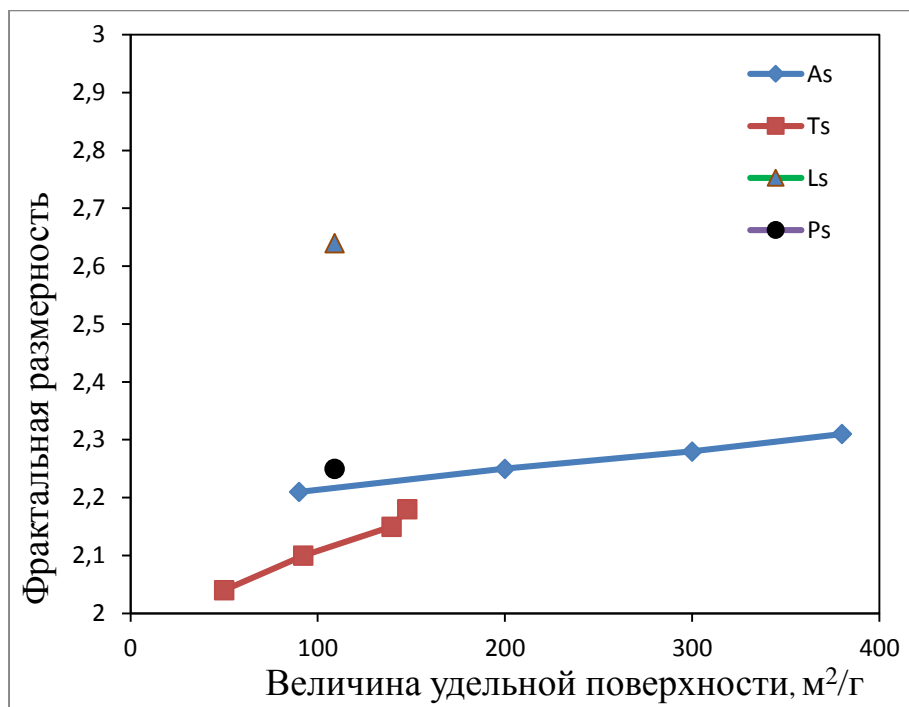


Рисунок 3.31 – Зависимость фрактальной размерности D3 нанопорошков  $\text{SiO}_2$  от величины их удельной поверхности и метода синтеза наночастиц

Аналогично, поведение величины фрактальной размерности для наночастиц  $\text{TiO}_2$ , представленной в табл. 3.21. При приблизительном постоянстве удельной поверхности наночастиц разного происхождения они имеют значительные отличия величины фрактальной размерности.

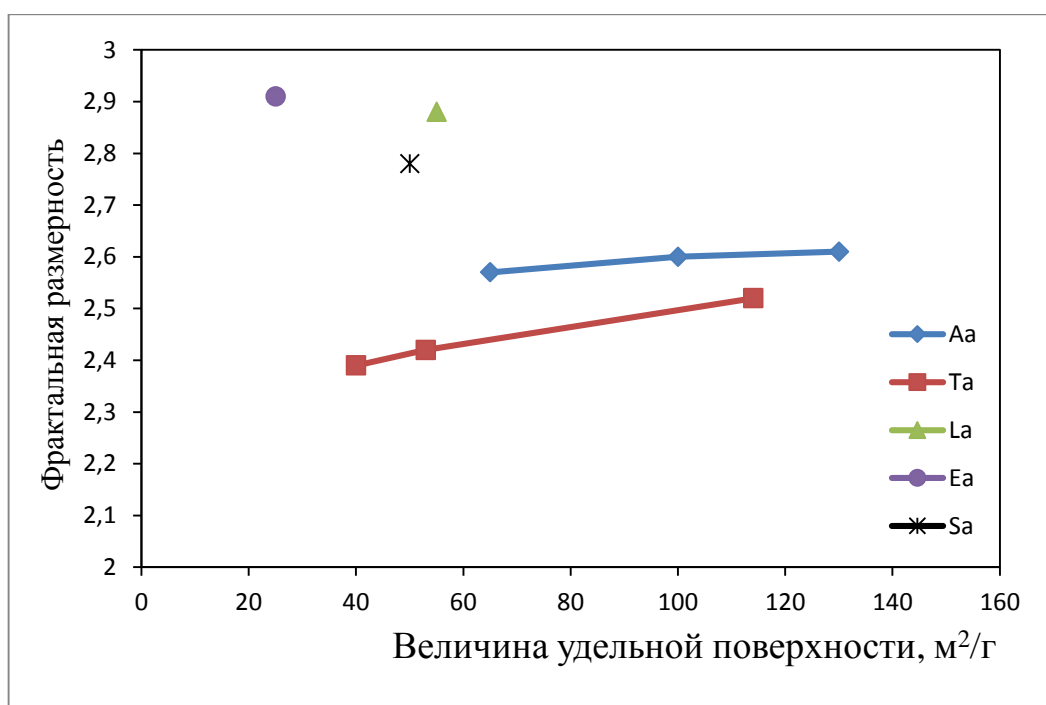


Рисунок 3.32 – Зависимость фрактальной размерности  $D_3$  наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от величины их удельной поверхности и метода синтеза

Нужно обратить внимание, что наночастицы Ts и Ta (метод испарения пучком электронов) имеют самую меньшую величину фрактальной размерности, в своих группах. Наночастицы методов химического осаждения и электровзрыва показывают величины фрактальной размерности, близкие максимальной величине. А наночастицы As и Aa (пирогенный метод) имеют промежуточные величины фрактальной размерности, которая существенно меняется от типа синтезируемого вещества [210]. Это может быть связано с тем, что для этой технологии при изменении синтезируемого вещества заметно изменяются условия синтеза, что приводит к изменению локализации атомов.

Таблица 3.21 – Сопоставление дисперсных и фрактальных характеристик наночастиц TiO<sub>2</sub>

№	Образец	S, кв.м. /г	$d_{\text{средн}}$ , нм	D2	Погрешность	D3
1	Tt	42	34.84	1.74	0.03	2.61
2	At	50	29.27	1.98	0.003	2.97
3	Kt	50	29.27	1.9	0.003	2.85

Таким образом, величина фрактальной размерности наночастиц может быть использована как параметр для определения различности наночастиц и особенностей их взаимодействия с материалами, примеры которых будут представлены далее.

### 3.6. Выводы по главе 3

1. Методами ИК- и УФ- спектроскопии, динамического РН-анализа, кислотно-основных характеристик выполнен комплексный сравнительный анализ характеристик поверхности наноразмерных частиц SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiO<sub>2</sub>, полученных различными методами. В работе были выявлены:

- отличия в силе Льюисовских и Бренстедовских кислотных и основных центров, в частности:
- изменения сдвига частоты ОН валентных колебаний Si–ОН от 87 до 79 см<sup>-1</sup> при адсорбции СО;
- изменения частот ЛКЦ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в диапазонах 1447-1455 см<sup>-1</sup>, 1604-1622 см<sup>-1</sup> при адсорбции пиридина;
- изменения частот БОЦ SiO<sub>2</sub> в диапазонах 810-930 см<sup>-1</sup> при адсорбции СО.

2. На основе проведенного анализа выполнено ранжирование наночастиц с точки зрения их влияния на взаимодействие наночастиц с дисперсионной средой. Наиболее сильное воздействие ожидалось для частиц пирогенного

метода и далее плазменно-химическим, испарением материала электронным пучком, электровзрывом, жидкофазным методами.

3. Установлена полная структурная информация исследованных наночастиц (расположение атомов, энергия смешения, параметры элементарных ячеек), основой которых является аморфный  $\text{SiO}_2$ , имеющий ближний порядок, или  $\alpha/\gamma$  фаза  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с критериями согласия менее 5.5%. Показано, что образец  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученный электровзрывом является смесью двух фаз  $\alpha$  и  $\gamma$  в соотношении 83/17, соответственно.

4. Показано, что величина фрактальной размерности увеличивается на 10% при росте величины удельной поверхности для  $\text{SiO}_2$  с 50 до 150  $\text{м}^2/\text{г}$  (испарение пучком электронов), и с 90 до 380  $\text{м}^2/\text{г}$  (пирогенный метод) для наночастиц одного метода синтеза. Изменение метода синтеза приводит к вариации величины фрактальной размерности до 30%. При этом максимум взаимодействия соответствует величине фрактальной размерности 2.25 для  $\text{SiO}_2$  и 2.6 для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а не максимальным её значениям. Предложено использовать величину фрактальной размерности как параметр отличия наночастиц друг от друга.

## **Глава 4. Механические свойства сред с наночастицами на примере вязкости**

Результаты, представленные в данной главе были опубликованы в работах [1,227–229].

Исследование вязкости жидкостей, содержащих наноразмерные частицы, является самым ярким примером их взаимодействия с дисперсионной средой. В литературе представлено значительное количество экспериментов по определению вязкости наножидкостей при варьировании несущих жидкостей, концентрации, размеров и форм частиц, и их химического состава. Но, не смотря на столь значительные усилия, до сих пор не произошло формирование единой приемлемой модели влияния наночастиц и возможности прогнозирования вязкости дисперсионной среды [64,65,67,230]. Общим выводом является то, что рост концентрации и снижение диаметра частиц вызывает рост вязкости жидкости. В то же время многие эксперименты разных научных групп, вступали в противоречие друг с другом и давали результаты согласно очередной доработанной модели.

Начиная с Эйнштейна [71] и развившего его теорию Бринкмана [231] предпринимались значительные математические усилия, чтобы приблизить эти данные друг к другу.

В качестве основных этапов можно отметить следующие: полуэмпирическое соотношение Кригера и Догерти (модель KD) [232], модель степенного закона Нильсена [233], учет эффекта броуновского движения частиц, выполненный Бэтчелором [234], зависимость Лунгдрена в виде степенного ряда [235], модель Франкеля-Акривоса, выполненная Гремом [236], с учетом радиуса частиц и расстояния между ними. Все эти работы дают возможность прогнозировать вязкость жидкости в разных условиях в зависимости от объемной доли частиц.

Однако экспериментальные данные значительно превышают расчетные величины зависимости Бэтчелора [234] для жидкостей с микрочастицами:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + 2.5\psi_p + 6.25\psi_p^2, \quad (4.1)$$

где  $\psi_p = \frac{V_p}{V_{tot}} = \frac{\varphi_p / \rho_p}{\varphi_p / \rho_p + (1 - \varphi_p) / \rho_m}$  – объёмная концентрация твёрдой фазы,

$\varphi_p$  – массовая концентрация частиц,  $\rho_p$  – плотность частиц,  $\rho_m$  – плотность дисперсионной среды,  $\mu$  – вязкость наножидкости,  $\mu_0$  – вязкость исходной жидкости.

Более того разные виды наночастиц, даже одного вещества, в экспериментах разных исследовательских групп, могут проявлять различные значения воздействия на вязкость. То есть, гидродинамическое описание, реализованное Энштейном и Бэтчелором, а также в более современных моделях, а именно учет только одного (концентрация) или двух (концентрация и диаметр) параметров оказывается недостаточным. Необходим учет дополнительных факторов, непосредственно связанных со строением поверхности наноразмерных частиц, которое определяет интенсивность взаимодействия наночастиц с дисперсионной средой [229]. Дополнительное взаимодействие может приводить к локальной адгезии жидкости на поверхности частиц, то есть вызывать локальное увеличение вязкости дисперсионной среды около элементов дисперсной фазы. Исследованию этого вопроса был посвящен целый ряд работ [236–239], но создание достоверной модели, позволяющей предсказать поведение наножидкости и понимание базовых механизмов не было получено.

Физико-химическая механика предлагает многослойную систему распределения сил на границе между жидкостью и наночастицей на основе теории о дзета-потенциале [240]. Эта теория включает в себя много параметров и не дает прямого понимания источника различия дзета-потенциала у наночастиц,

полученных различными методами синтеза, и природы их взаимодействия со средой.

В данной главе предпринята попытка на основе простого механического представления о взаимодействии наночастиц и дисперсионной среды провести следующее:

- сравнительное систематическое исследование относительной вязкости эпоксидных смол и дистиллированной воды с наночастицами диоксида кремния и оксида алюминия различного происхождения, при вариации их размеров, концентраций и изменении свойств поверхности,
- корректировку соотношения (4.1) при использовании наноразмерных наполнителей на основе полученных экспериментальных данных.

#### 4.1. Экспериментальные измерения вязкости

В качестве дисперсионных сред использовались эпоксидные смолы ЭД-20 (Россия) и DER 330 (The Dow Chemical), а также дистиллированную воду. Экспериментальные измерения вязкости проводились на реометре MCR 52 (Anton Paar (Австрия)) и ротационном вискозиметре «Smart» (Fungilab, Испания). Диапазон температур для смол составлял от 25 до 50 °С. Для воды измерения проводились при температуре 25 °С.

Погрешность измерения вязкости лежала в диапазоне от 1% при температуре 25 °С до 5% при температуре 50 °С и её определяли на основании технических особенностей измерительных приборов. Для уменьшения погрешности измерение вязкости последовательно проводили в четырех идентично подготовленных образцах, после чего полученные величины усреднялись. Точность определения температуры составляла 0.1 °С во всем диапазоне измерений.

Для измерения дзета-потенциала использовался метод электрофоретического рассеяния света. Этот метод основан на методе



динамического рассеяния света в конфигурации лазерного доплеровского анемометра (ELS). Измерения проводили в среде дистиллированной воды на спектрометре NanoBrook Omni (Brookhaven, США), мощность твердотельного лазера с длиной волны 640 нм составляла 35 мВт. Для работы использовали специальную ячейку AQR2-0007 (Brookhaven Inst. Corp, США). Электрокинетический потенциал рассчитывали по формуле Смолуховского:  $\zeta = \eta \mu_e / \epsilon \epsilon_0$ , где  $\zeta$  – дзета-потенциал,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость жидкости,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\eta$  – вязкость исходной жидкости,  $\mu_e$  – электрофоретическая подвижность.

Были проведены дополнительные предварительные измерения относительной вязкости  $\mu/\mu_0$  для определения влияния температуры и скорости сдвига. На рисунке 4.1 показаны зависимости от температуры относительной вязкости эпоксидной смолы, содержащей различные массовые концентрации наночастиц Ts. Видно, что увеличение вязкости жидкости, вызванное частицами, происходит пропорционально для всех представленных значений концентраций и температуры. На рисунке 4.2 показаны зависимости относительной вязкости от скорости сдвига в диапазоне от 50 до 1000 с<sup>-1</sup>. По представленным зависимостям можно видеть, что при скорости сдвига более 400 с<sup>-1</sup> коэффициент вязкости практически постоянен в исследуемом диапазоне концентраций наночастиц. Такие же зависимости были получены и для воды, а также для других исследуемых наночастиц.

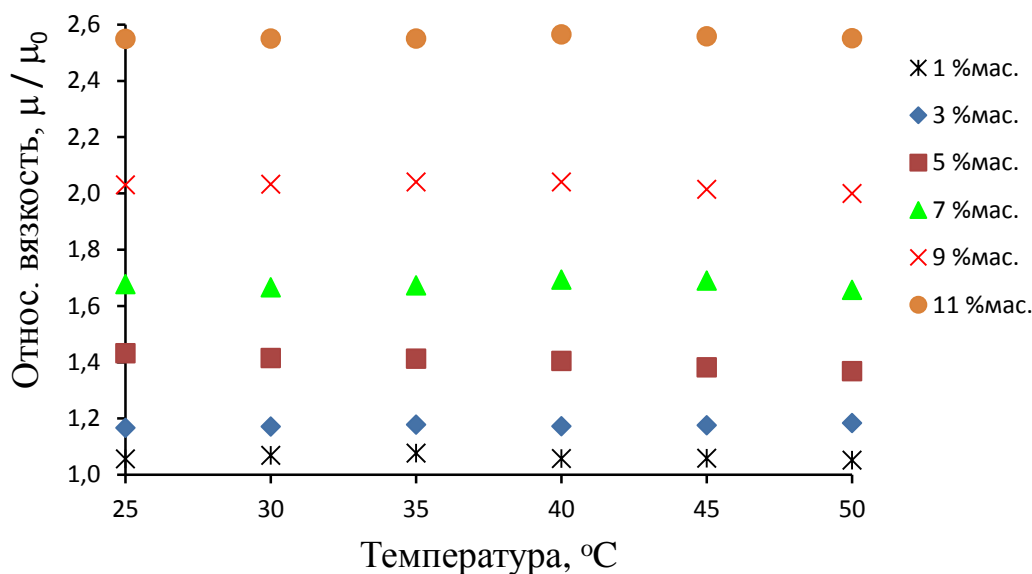


Рисунок 4.1 – Зависимость относительной вязкости смолы DER 330 с добавкой различных массовых концентраций порошка Ts150 от температуры.

Скорость сдвига  $500 \text{ с}^{-1}$ .

Таким образом, измерения вязкости показали, что для всех суспензий изменения относительной вязкости не зависят от температуры и скорости сдвига в пределах варьирования этих параметров в эксперименте. Это значит, что различные нелинейные, тиксотропные эффекты или сложная динамика частиц (например, их агломерация или осаждение) не проявили себя в условиях проведённых измерений. Поэтому этот вопрос далее не освещается в настоящей работе. А измерения вязкости для жидкостей проводились при скорости сдвига  $500 \text{ с}^{-1}$ , то есть в том диапазоне, где исследуемые наножидкости можно считать Ньютоновскими.

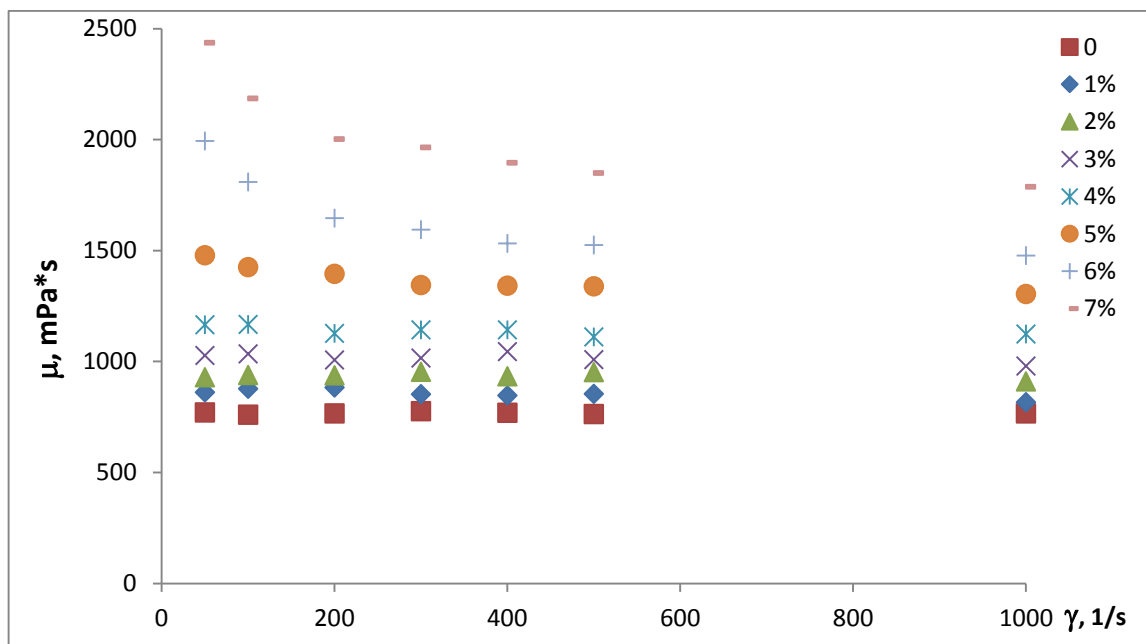


Рисунок 4.2 – Зависимость вязкости эпоксидной смолы с различной массовой концентрацией порошка Ts от скорости сдвига. Температура 50 °С

На рисунке 4.3 приведены зависимости вязкости наножидкостей от массовой концентрации наночастиц в различных комбинациях. Как показано в [64], экспериментальные значения вязкости для различных частиц имеют значительные расхождения с формулой (4.1) и между собой. В частности, из рисунка 4.3 видно, что для смолы, содержащей частицы Ts и As наблюдается значительное расхождение величины вязкости. Естественно предположить, что здесь играет роль характер взаимодействия между дисперсионной средой и наночастицами, то есть особая роль поверхностных сил, создаваемых наночастицами по сравнению с микрочастицами.

#### 4.2. Взаимодействие дисперсионной среды и наночастиц

Для дальнейшего объяснения механизма, определяющего столь существенное изменение вязкости, необходимо выявить особенности именно наночастиц по сравнению с макрочастицами для которых формула Бэтчелора дает точные результаты. Основным таким фактором является сильное поверхностное взаимодействие между твердой и жидкой фазами.

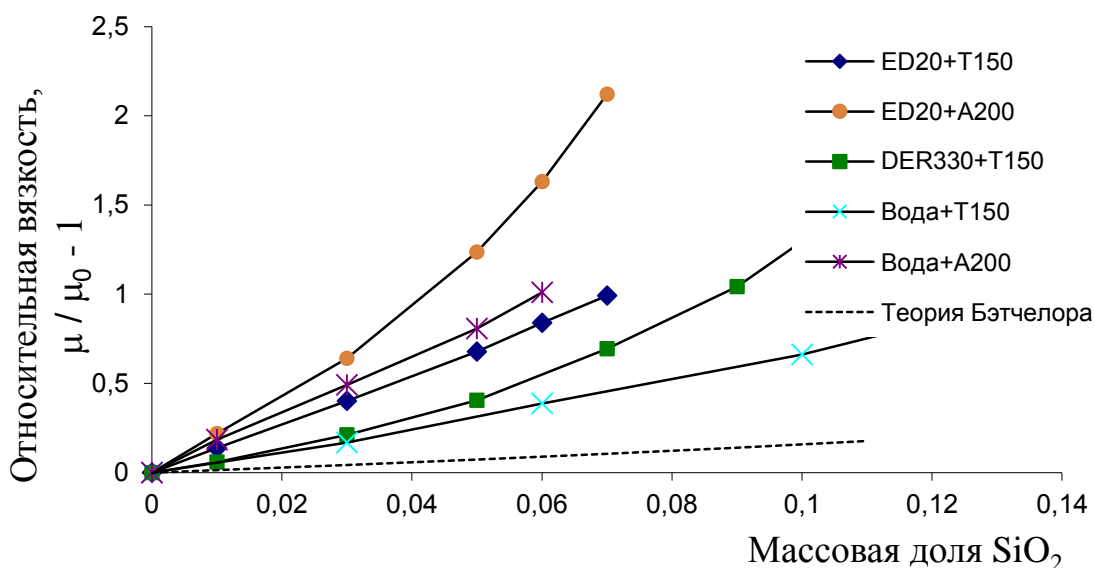


Рисунок 4.3 – Зависимость относительной вязкости воды, смолы ЭД-20, смолы DER330 от концентрации наночастиц в сравнении с теоретической зависимостью (4.1)

В коллоидной химии рассматривают частицы в дисперсионной среде как сложную систему. Ядром системы является твёрдая частица (либо их агрегат) и покрывающий её внешний слой ионов. К внешнему ионизированному слою адсорбируются ионы дисперсионной среды противоположного заряда. Ядро, покрытое адсорбционным слоем, называется коллоидной частицей. Она в свою очередь покрыта диффузным слоем – рассеянным слоем противоионов, концентрация которых постепенно убывает вглубь среды. При механических движениях коллоидная частица вместе с некоторой частью диффузного слоя перемещаются совместно, являясь как бы одним целым. Поверхность, разделяющая эту механически цельную систему от остальной среды, называется поверхностью скольжения, а размер такой коллоидной частицы получил название гидродинамического диаметра. Значение последнего определяется свойствами твёрдой частицы и среды – степенью проникновения среды в частицу, пористостью поверхности, свободными связями кристаллической

решётки на поверхности, привитыми функциональными группами на поверхности, степенью ионизации дисперсионной среды и т.д.

Для учёта изменённой морфологии композитного материала в окрестности границ частица-полимер предлагается модель материала со сферическими и цилиндрическими включениями с учётом межфазного слоя, масштабных и адгезионных эффектов (модифицированный метод Эшелби). Предполагается, что наночастица окружена межфазным слоем некоторого размера, и обладающего особыми упругими свойствами, которые определяются взаимодействием частица- дисперсионная среда (рисунок 4.4) [49, 50].

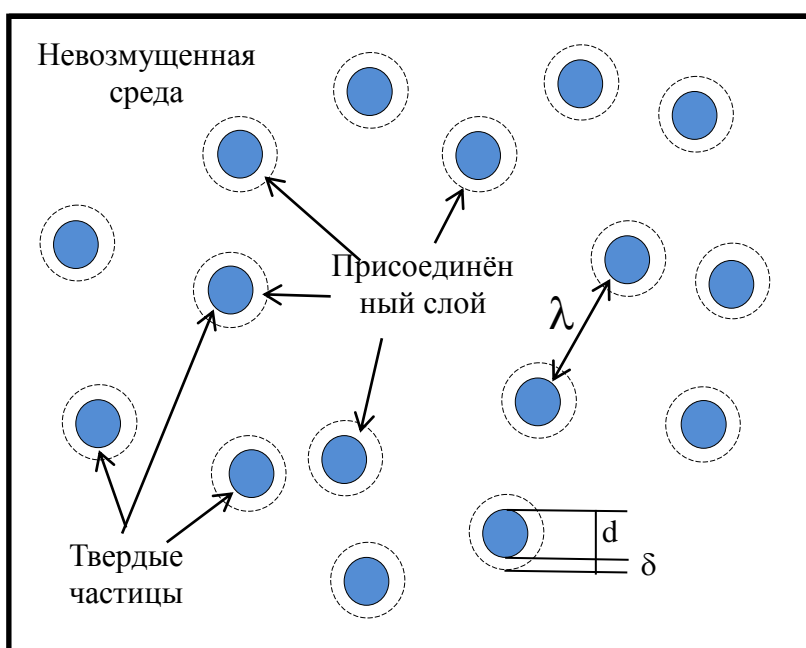


Рисунок 4.4 – Схема расположения трех фаз: 1 – невозмущенная среда, 2 – твердая частица диаметром  $d$ , 3 – межфазовый слой толщиной  $\delta$

В этой модели параметры межфазного слоя (его размер, модуль упругости и сила адгезии к твердой фазе) определяются концентрацией и силой активных центров поверхности наночастиц. Они могут быть выражены как изменение стехиометрии реакции вследствие изменения плотности реагентов, которые могут сильно отличаться как при изменении способа синтеза частиц, так и при вариации распределений размеров частиц.

Интересно, что если влияние поверхностного слоя (взаимодействия наполнитель-матрица) не учитывать [241], то модуль Юнга композитного материала зависит только от объемной концентрации, но не от размера частиц наполнителя, как это предполагается формулой Бэтчелора (4.1), но на практике не подтверждается. Как показано ниже, что каждая разновидность частиц имеет свою интенсивность взаимодействия со средой, что задает особую толщину межфазного слоя, характерную для конкретного вида наночастиц. Таким образом, эффективный размер механически цельной системы около наночастицы превосходит размеры непосредственно твёрдой частицы и этот размер зависит от характера взаимодействия дисперсионной среды и дисперсной фазы.

Подобная модель описания дисперсий применяется в коллоидной химии, используя  $\zeta$ -потенциал системы, который непосредственно определяет параметры диффузного слоя. Экспериментальное определение величины  $\zeta$ -потенциала, представленное ниже, показало их значительную корреляцию с толщиной межфазного слоя, что указывает на сродство применяемых моделей.

#### 4.3. Корректировка теоретического значения объемной концентрации

Как показано на рисунке 4.3, экспериментальные данные, полученные для наножидкостей, неудовлетворительно описываются зависимостью (4.1). Учитывая сказанное в п. 4.2, становится ясным, что вместо  $\psi_p$  нужно использовать  $\psi_{eff}$ , соответствующее эффективной объёмной концентрации механически цельных включений (гидродинамическому диаметру). В дальнейшем индекс *eff* будем опускать.

Как было предложено выше, у поверхности частиц формируется присоединённый (межфазный) слой толщиной  $\delta$ . Как показано на рисунке 2.4., частицы имеют некоторое распределение по размерам  $f(r)$ , но в первом приближении мы будем считать, что  $\delta$  не зависит от размера наночастиц. В этом

случае эффективная объёмная концентрация наночастиц может быть вычислена по формуле [1,229]:

$$\begin{aligned} \psi &= \frac{V_{eff}}{V_{tot}} = \frac{1}{V_{tot}} N \frac{4}{3} \pi \int_0^{+\infty} (r + \delta)^3 f(r) dr = \\ &= \psi_p \left( 1 + 3\delta \frac{E_{f(r)}[r^2]}{E_{f(r)}[r^3]} + 3\delta^2 \frac{E_{f(r)}[r]}{E_{f(r)}[r^3]} + \delta^3 \frac{1}{E_{f(r)}[r^3]} \right) \end{aligned} \quad (4.2)$$

где  $V_{tot}$  – объем образца,  $N$  - количество частиц,  $r$  – размер частицы,  $\delta$  – толщина присоединённого (межфазного) слоя,  $E_{f(r)}[r^X] = \int_0^{+\infty} r^X f(r) dr$  –  $X$ -ый начальный момент распределения  $f(r)$ , и принято во внимание, что  $V_p = \frac{4}{3} \pi N \int_0^{+\infty} r^3 f(r) dr = \frac{4}{3} \pi N E_{f(r)}[r^3]$ .

Учитывая, что второе слагаемое уравнения (4.2) практически является определением удельной поверхности  $S_{sp} = \frac{3E_{f(r)}[r^2]}{\rho_p E_{f(r)}[r^3]}$ , если считать, что плотность частиц не зависит от размера и пренебрегая пористостью поверхности. Тогда, независимо от вида  $f(r)$ , получаем:

$$\psi = \psi_p \left( 1 + \delta \rho_p S_{sp} + 3\delta^2 \frac{E_{f(r)}[r]}{E_{f(r)}[r^3]} + \delta^3 \frac{1}{E_{f(r)}[r^3]} \right). \quad (4.3)$$

При подстановке в (4.1)  $\psi$  из (4.3) вместо  $\psi_p$  мы имеем новую формулу относительной вязкости наножидкости:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + 2.5\psi_p (1 + K) + 6.25\psi_p^2 (1 + K)^2, \quad (4.4)$$

где  $K$  – поправка, определяющая увеличение вязкости у наножидкостей, за счет взаимодействия частица-дисперсионная среда, выраженная в виде

увеличения объемной концентрации частиц. Эта поправка определяется только базовыми параметрами:  $\delta$ ,  $\rho_p$ ,  $S_{sp}$  и  $f(r)$ .

$$K = 6 \frac{E_2}{E_3} \delta + 12 \frac{E_1}{E_3} \delta^2 + \frac{8}{E_3} \delta^3 \quad (4.5)$$

где  $K$  – коэффициент «увеличения» объемной концентрации дисперсной фазы,  $f(r)$  – гранулометрический состав частиц дисперсной фазы,  $E_i$  –  $i$ -й момент распределения гранулометрического состава частиц [1].

На рисунке 4.5 сопоставлены результаты экспериментов (точки) и расчеты по формуле (4.4) (линии), которые используют рост эффективной концентрации частиц за счет присоединенного слоя. Данные экспериментов по этиленгликолю с диспергированными частицами диоксида кремния взяты из работы [242].

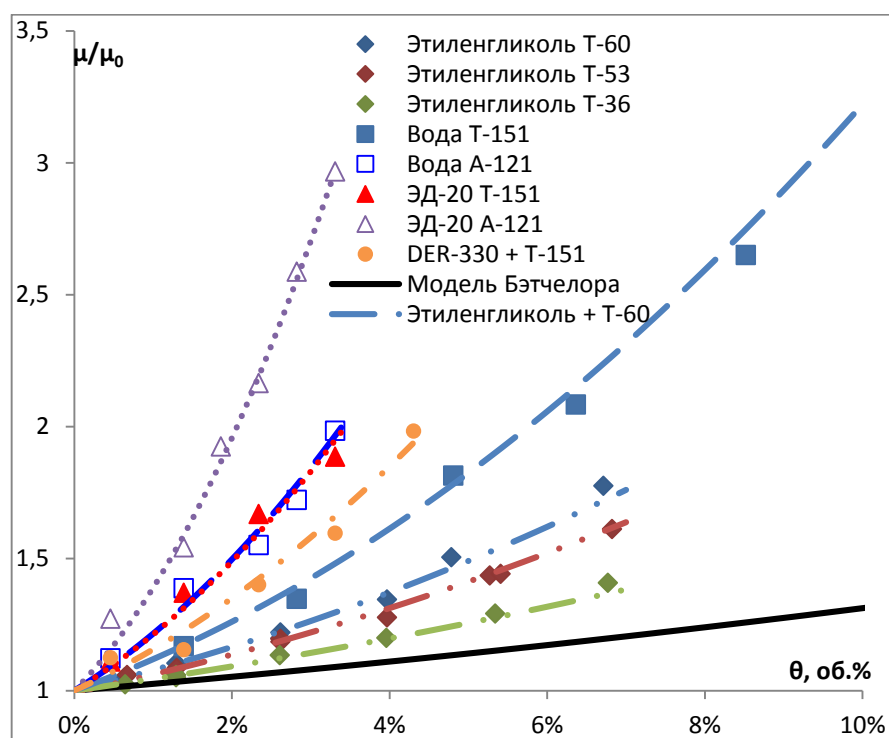


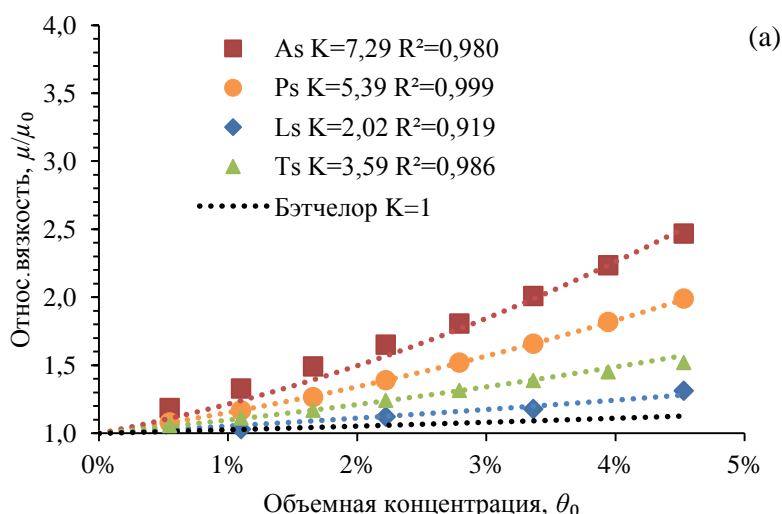
Рисунок 4.5 – Зависимость экспериментальной вязкости наножидкостей от концентрации наночастиц в сравнении с расчетами по (4.4)

Рисунок показывает, что вариация величины  $K$ , позволяет получить хорошее совпадение результатов эксперимента и расчета для каждой жидкости.



Также видно, что зависимость, определяемая непосредственно моделью Бетчелора (4.1), является предельным переходом модели к случаю большого размера частиц. Для них присоединенный слой оказывается незначительным на фоне микронного размера частиц, что говорит о том, что взаимодействие между дисперсионной средой и дисперсной фазой становится не существенным, что является базовым условием модели Бетчелора. То есть, поправка К снижается (в пределе до нуля) при росте диаметра частиц [1,229].

На рисунке 4.6 обобщены экспериментальные результаты вязкости наножидкостей для всего набора наночастиц диоксида кремния и оксида алюминия [228]. Также представлены аппроксимирующие кривые (1а) со значением К. Как видно на рисунке 4.6, наше приближение, основанное на модели присоединенного слоя, хорошо подходит для экспериментальных данных всех образцов, в то время как формула Бэтчелора предсказывает недостаточное значение относительной вязкости. Полученное значение К позволяет рассчитать соответствующую толщину слоя жидкости  $\delta$  в каждой серии измерений.



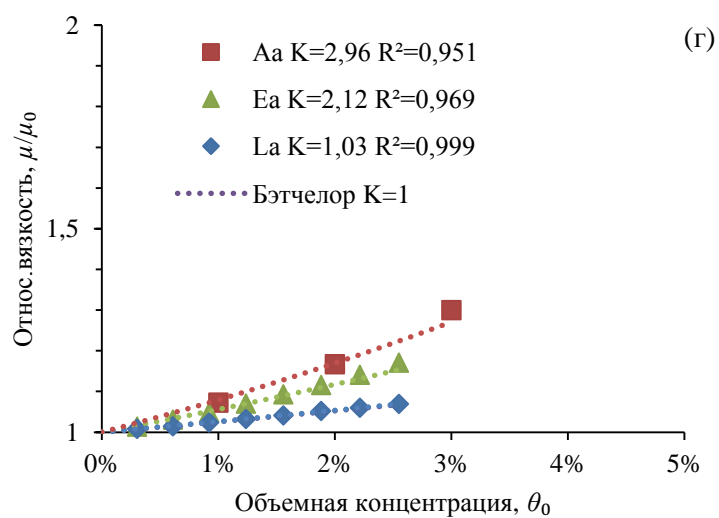
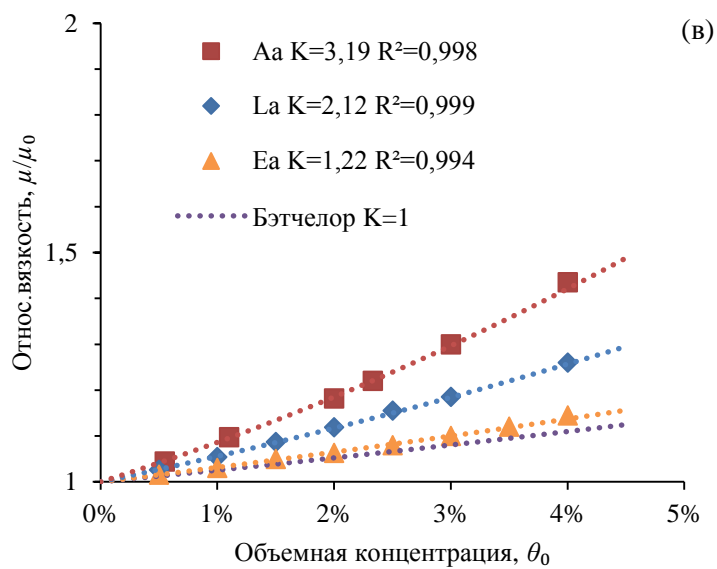
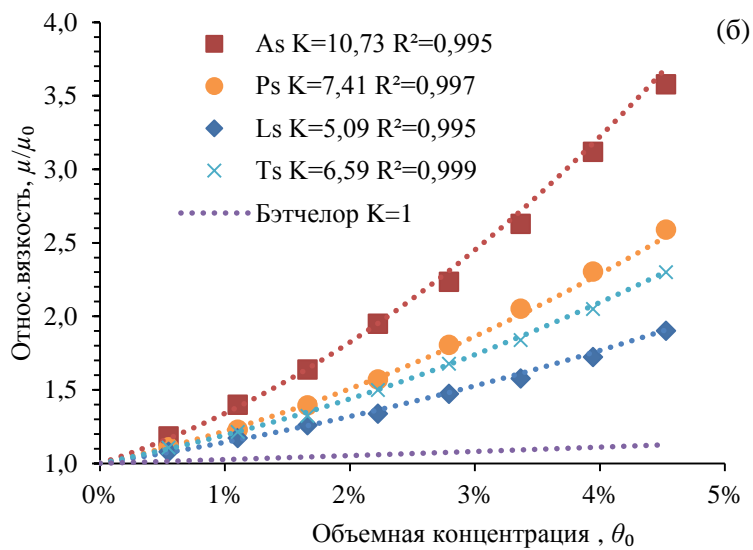


Рисунок 4.6 – Зависимость относительной вязкости среды с наночастицами в сравнении с формулой Бетчелора и аппроксимирующие кривые (1а): (а), (в) дистиллированная вода; (б), (г) эпоксидная смола марки ЭД-20; (а), (б) наночастицы  $\text{SiO}_2$ ; (в), (г) наночастицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Видно, что экспериментальные значения и расчетные зависимости находятся в хорошем согласии во всей области измерений. Это доказывает, что модель применима для широкого спектра наножидкостей, по крайней мере, в области концентраций, где сохраняется Ньютоновское поведение наножидкостей.

#### 4.4. Зависимость вязкости от величины удельной поверхности

На рисунке 4.7 приведены зависимости относительных вязкостей воды и смолы ЭД-20 от удельной поверхности диспергированных частиц. Общий характер зависимости близок в измеренном диапазоне, к линейному закону. Различия в значениях вязкости и угла наклона зависимостей, могут быть объяснены отличием поверхностного взаимодействия у частиц Ts и As с дисперсионной средой, описанного в п.4.1.

Как было предложено в п 4.3, зависимость объемной концентрации от удельной поверхности определяется зависимостью поправочного коэффициента  $K$  от этого параметра. Как следует из формул (4.3) и (4.5),  $K$  зависит от  $f(r)$ , поэтому для анализа результатов экспериментов мы должны выбрать вид функции  $f(r)$ . Согласно данных ПЭМ-фотографий для частиц Ts-96 (рисунок 4.8) в качестве аппроксимации можно использовать функцию Рэлея [1,229]. Для этиленгликоля использованы экспериментальные распределения, представленные в работе [242].

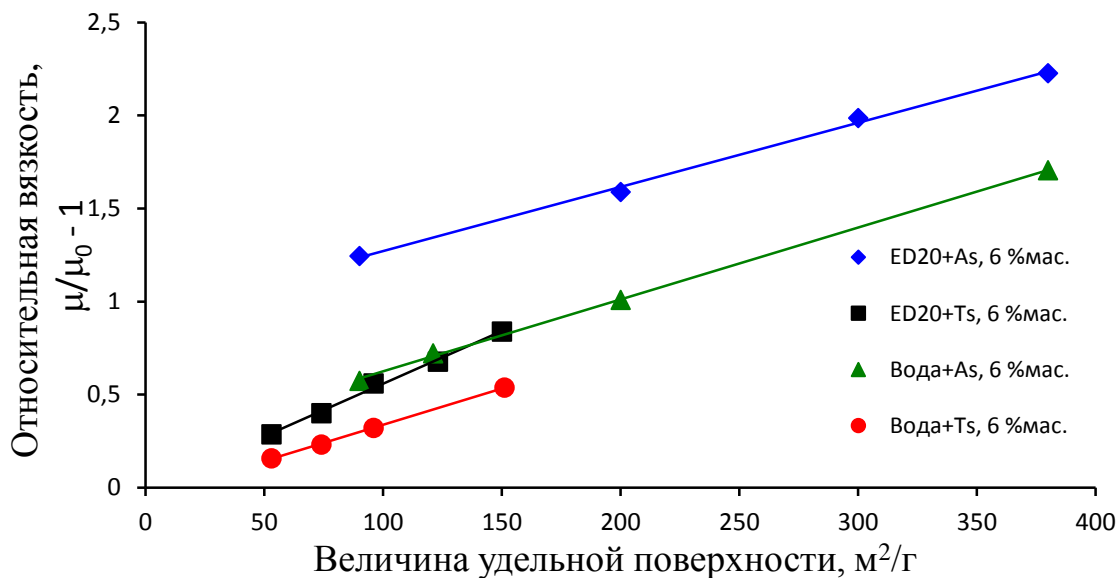


Рисунок 4.7 – Зависимость относительных вязкостей смолы ЭД-20 и воды от величины удельной поверхности наночастиц Ts и As. Концентрация наночастиц 6 % мас

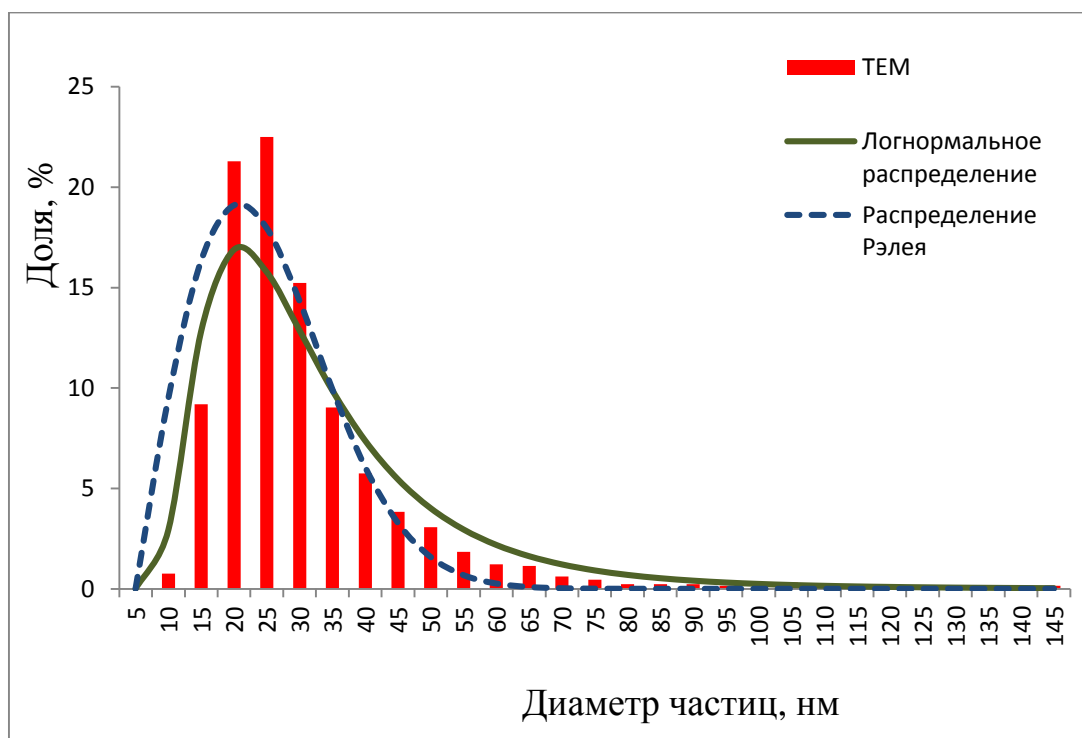


Рисунок 4.8 – Распределение частиц наночастиц Ts96 по размерам по результатам ПЭМ анализа.

Тогда  $f(r) = \frac{r}{\sigma^2} \exp\left(-\frac{r^2}{2\sigma^2}\right)$  и используя связь с удельной поверхностью и  $S_{sp} = \sqrt{\frac{8}{\pi}} \frac{1}{\sigma\rho_p}$ , окончательно получим для коэффициента К следующее выражение:

$$K = \delta\rho_p S_{sp} + \frac{\pi}{8} (\delta\rho_p S_{sp})^2 + \frac{\pi}{48} (\delta\rho_p S_{sp})^3. \quad (4.6)$$

Обратим внимание, что величина  $\rho_p S_{sp}$  может быть выражена через некоторый характерный размер частиц  $\langle r \rangle = 3/\rho_p S_{sp}$ . Этот характерный размер получается, если представить нанопорошок состоящим из одинаковых частиц такого размера, чтобы удельная поверхность получилась такая же, как у реальных наночастиц. Поскольку взаимодействие порошка со средой осуществляется именно на поверхности, размер  $\langle r \rangle$  можно считать хорошо характеризующим наночастицы. Тогда:

$$K = 3 \frac{\delta}{\langle r \rangle} + \frac{9}{8} \pi \left( \frac{\delta}{\langle r \rangle} \right)^2 + \frac{9}{16} \pi \left( \frac{\delta}{\langle r \rangle} \right)^3. \quad (4.7)$$

Для микрочастиц толщину присоединённого слоя можно считать малой по сравнению с характерным размером частиц. Тогда  $K \ll 1$  и первоначальная формула (4.1) становится верной.

Часто для аппроксимации  $f(r)$  используют логнормальное распределение. Однако оно двухпараметрическое, поэтому измерения только удельной поверхности недостаточно, чтобы однозначно судить о параметрах распределения. С другой стороны, сложно представить, чтобы два порошка одного происхождения могли бы иметь одинаковую удельную поверхность и различную другую величину, определяемую распределением частиц по размерам. В этом отношении оба параметра распределения должны иметь функциональную связь и таким образом определяться удельной поверхностью. Эта связь определяется природой происхождения наночастиц (условиями

производства), однако для того, чтобы выявить её, необходимы дополнительные измерения.

Если в качестве второго параметра взять наиболее вероятный размер распределения  $r_{\max}$ , определяемый как  $f(r_{\max}) = \max$ , то выражение для коэффициента  $K$  будет следующее:

$$K = \delta S_{sp} \rho + \delta^2 \frac{1}{r_0^2} \left( \frac{r_0 \rho S_{sp}}{3} \right)^{\frac{12}{7}} \left( \frac{r_{\max}}{r_0} \right)^{-\frac{2}{7}} + \delta^3 \frac{1}{r_0^3} \left( \frac{r_0 \rho S_{sp}}{3} \right)^{\frac{15}{7}} \left( \frac{r_{\max}}{r_0} \right)^{-\frac{6}{7}}, \quad (4.8)$$

где  $r_0$  – обезразмеривающий коэффициент (фактически единицы измерения, поэтому можно его положить равным 1 нм). Учитывая сказанное выше относительно связи параметров распределения, можно предположить, что в каком-то частном случае зависимость (4.7) может совпасть с выражением (4.5). Однако в более общем смысле такого совпадения ожидать не стоит, что говорит о принципиальном влиянии не только свойств непосредственно наночастиц на макроскопические характеристики композитных систем, но и таких свойств нанопорошка в целом, как распределение наночастиц по размерам.

#### 4.5. Величина присоединенного слоя

Результаты представленные в этом разделе были опубликованы в работах [1,229].

На рисунке 4.9 показаны зависимости толщины присоединённого слоя от размера частиц для воды и смол при диспергировании наночастиц Ts и As, полученные по формулам (4.4) – (4.6).

Как оказывается, для частиц Ts толщина присоединённого слоя практически постоянна для всех исследованных размеров дисперсной фазы, что показывает достоверность анализируемой модели. Для жидкостей разной природы (вода, эпоксидные смолы, этиленгликоль) толщина присоединенного слоя имеет некоторую вариацию:  $15 \pm 2$  нм (DER 330),  $7.1 \pm 0,8$  нм (ЭД-20),  $6 \pm 1$  нм

(вода),  $7.9 \pm 0.8$  нм (этиленгликоль) [1,229], что по-видимому объясняется силой взаимодействия между частицами Ts и дисперсионной средой.

В тоже время частицы As показывают линейную зависимость толщины присоединённого слоя от величины удельной поверхности частиц. Это не является опровержением модели, так как корректно выбранный коэффициент  $K$  (рисунок 4.6) описывает и наножидкости с частицами As.

Скорее всего, такое поведение свидетельствует о неприменимости функции Релея для аппроксимации распределения частиц As по размерам. Другая причина может быть в необходимости учитывать зависимость плотности частиц от их размера. По этой причине данные по частицам As на рисунке 4.9 преждевременно интерпретировать как физический эффект взаимосвязи толщины присоединённого слоя и непосредственно диаметра частиц. В тоже время можно предположить, что при уменьшении диаметра частиц, сила взаимодействия жидкость-наночастица также снижается и количество жидкости, которое может удерживать частица так же уменьшается. То есть, толщина присоединённого слоя становится меньше для более мелких частиц [1].

Таким образом, учитывая аспект взаимодействия наночастиц и жидкости, мы модифицируем формулу Бэтчелора (4.1) для диапазона размеров частиц от единиц до сотен нанометров. В этом диапазоне на поверхности частиц удерживается объем жидкости сравнимый с объемом дисперсной фазы. Математически это выглядит как рост величины  $K$  до единицы и выше. В случае размеров частиц около 1 мкм, объем удерживаемой жидкости становится незначительным, по сравнению с объемом частицы, так что изменение объемной концентрации становится пренебрежимо малым [229].

Построенная модель для определения этого коэффициента по параметрам  $f(r)$ , позволила вычислить среднюю толщину присоединённого слоя для наночастиц серии Ts в приближении функции Релея и предположении о независимости плотности наночастиц и толщины присоединённого слоя от диаметра частиц. Применение модели для расчёта толщины присоединённого

слоя наночастиц образцов As поднимает вопросы о правомерности используемых приближений и необходимости их дальнейшего развития. Кроме того, полученные данные свидетельствуют о том, что условия получения наночастиц оказывают существенное влияние на зависимость макропараметров среды, таких как вязкость, от характеристик наночастиц.

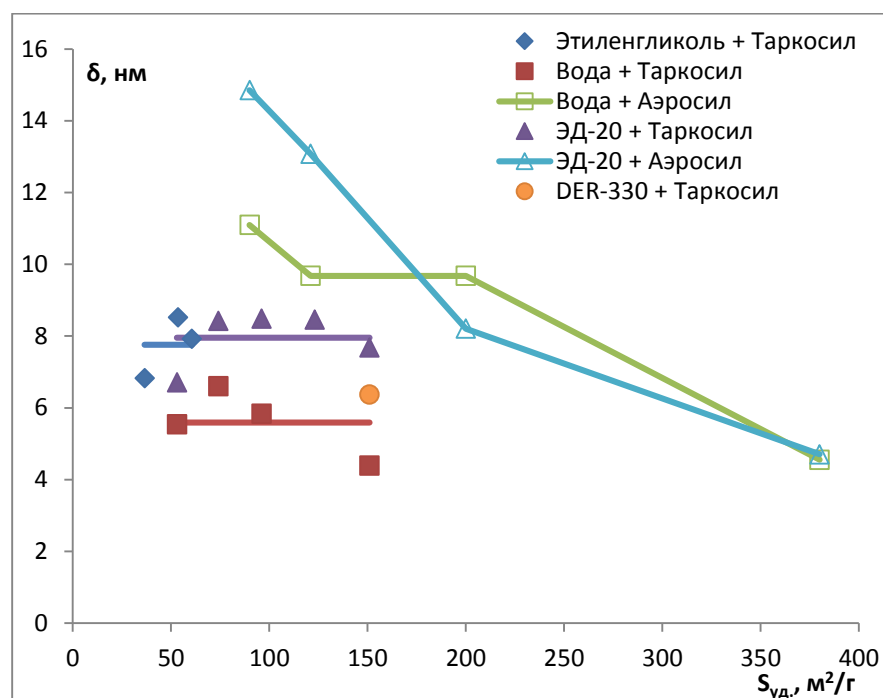


Рисунок 4.9 –Изменение  $\delta$  при вариации удельной поверхности наночастиц образцов As и Ts в жидкостях разной природы

#### 4.6. Измерение $\zeta$ -потенциала

Результаты представленные в этом разделе были опубликованы в работе [228].

Наночастицы в дисперсионной среде представляет собой твердое ядро (или совокупность), покрытое диффузным слоем зарядов дисперсионной среды. Параметры диффузного слоя непосредственно определяют  $\zeta$ -потенциал системы. Предварительное изучение функционального и химического состава поверхности наночастиц [32,180] показали их различие, что подтверждается



вариацией величины  $\zeta$ -потенциала (Таблицы 4.1 и 4.2). Как отмечено выше, функции распределения использованных наночастиц близки (рисунок 2.4). Тем не менее, средний размер частиц имеет некоторый разброс. Однако выявить связь  $\zeta$ -потенциала с размером частиц не удаётся – параметр  $R^2$  для двух наборов данных составляет всего 0.631 для  $\text{SiO}_2$  и 0.388 для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (уменьшаясь до 0.062 при исключении наиболее крупного порошка образца Ea). Это означает, что особенности поверхности, сконцентрированные в виде величины  $\zeta$ -потенциала в значительной мере зависят от условий синтеза частиц, а не просто от размерного фактора [210,228].

Таблица 4.1 – Характеристики наночастиц  $\text{SiO}_2$ . [210,226,228]

Образец $\text{SiO}_2$	Ls	Ps	Ts	As
Фрактальная размерность	2.64±0.01	2.25±0.01	2.04-2.18 ±0.01	2.21-2.31 ±0.01
$\zeta$ -потенциал, mV	-21.2±1.5	-24.2±0.7	-30.2±0.6	-36.2±0.5
Толщина межфазного слоя в ED-20, $\delta$ , nm	2.82	3.03	3.29	3.67
Толщина межфазного слоя в воде, $\delta$ , nm	1.77	2.67	2.54	3.17

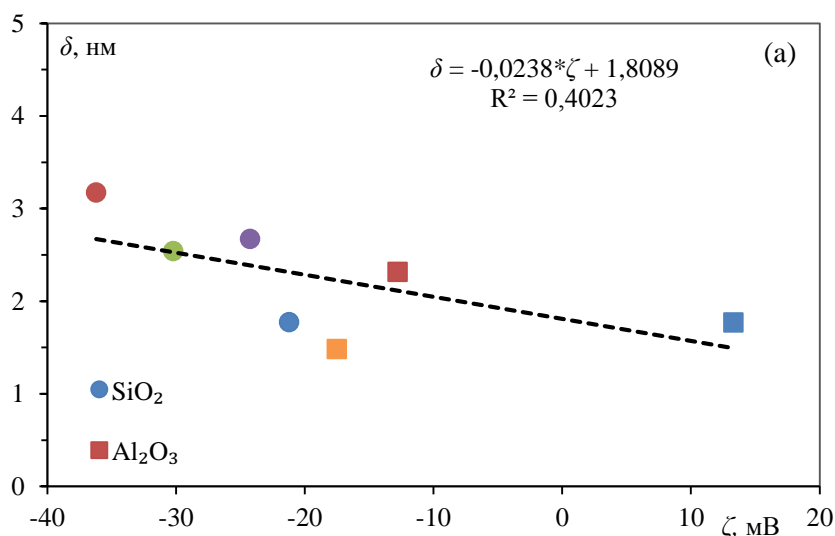
Таблица 4.2 – Характеристики наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . [210,226,228]

Образец $\text{Al}_2\text{O}_3$	La	Ea	Ta	Aa
Фрактальная размерность	2.88±0.01	2.91±0.01	2.39-2.52 ±0.01	2.57-2.61 ±0.01
$\zeta$ -потенциал, mV	13.3±0.5	-17.5±0.4	-7.8±0.3	-12.8±0.6
Толщина межфазного слоя в ED-20, $\delta$ , nm	0.5	2.54	1.97	2.23
Толщина межфазного слоя в воде, $\delta$ , nm	1.77	1.48	1.85	2.31

В случае механического движения наночастица движется вместе с определенной частью диффузного слоя. Размер этой части определяется особенностями строения твёрдой частицы и среды, а именно функциональными группами на поверхности частиц, свободными связями кристаллической решётки на поверхности, степенью ионизации дисперсионной среды, поверхностной пористостью и т. д. Величина этого слоя и входит в модель в качестве параметра  $\delta$ . Поэтому на рисунке 4.10 рассмотрена корреляция величины  $\zeta$ -потенциала и полученной из экспериментов толщины присоединённого слоя  $\delta$ .

Для случая водных дисперсий корреляция не очень высокая и можно говорить только об общей тенденции к уменьшению толщины присоединённого слоя  $\delta$  по мере увеличения  $\zeta$ -потенциала. Причиной здесь может служить низкая величина вязкости воды, что приводит к низкой точности её экспериментальных измерений, и как следствие, к высокой погрешности определения  $\delta$ .

Для суспензий на основе смолы ЭД-20 можно отметить явную линейную корреляцию между толщиной присоединённого слоя  $\delta$  и величиной  $\zeta$ -потенциала, то есть они непосредственно связаны друг с другом [228]. В результате чего можно предсказать вязкость наножидкостей по величине  $\zeta$ -потенциала частиц, диспергированных в заранее откалиброванную таким образом жидкость (рисунок 4.10.).



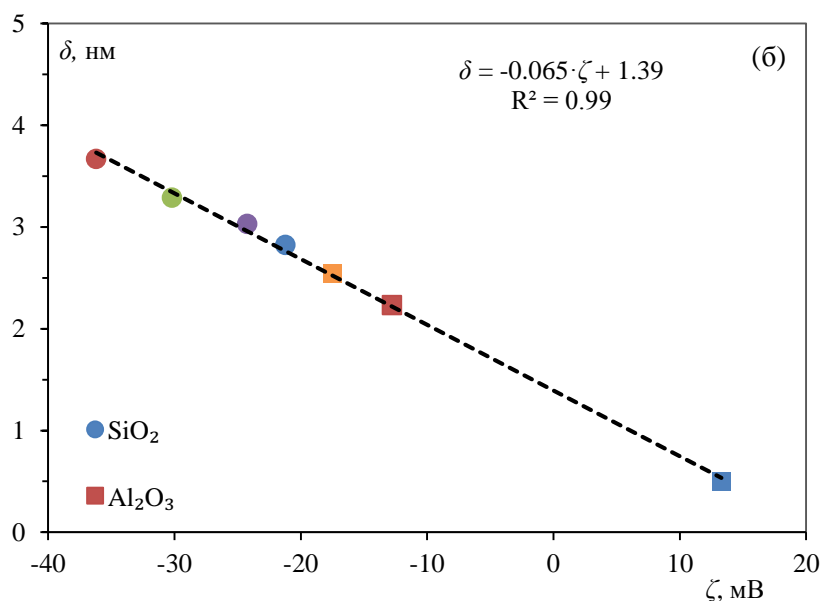


Рисунок 4.10 - Корреляция  $\zeta$ -потенциала и толщины присоединенного слоя для суспензий на основе:

(а) дистиллированной воды; (б) смолы ЭД-20

Необходимо отметить, что образец серии L, полученный методом жидкофазного осаждения, демонстрирует отличное поведение от других образцов, полученных методами интенсивного нагрева исходных материалов. Он имеет наименьшие величины  $\zeta$ -потенциала и присоединенного слоя. В случае частиц оксида алюминия, это единственный образец, который показывает положительное значение  $\zeta$ -потенциала. Таким образом, можно сделать вывод, что условия синтеза этого образца создают поверхностную структуру зарядов, которые взаимодействуют со смолой и водой слабее, чем у образцов, полученных другими методами.

#### 4.7. Гидрофобные поверхностные группы

Для смолы ЭД-20 были проведены сравнительные исследования влияния состава поверхностных групп наночастиц на их взаимодействие со смолой. Были использованы гидрофобные наночастицы образца Tsf150, полученные по

технологии, описанной в п. 2.2.1 из наночастиц образца Ts150 и коммерческих гидрофобных наночастиц образца R202 (гидрофобный образец As200). Сопоставление данных для гидрофильных и гидрофобных наночастиц, указанных выше, показывает (рисунок 4.11), что гидрофильные наночастицы формируют более сильную взаимосвязь с дисперсной средой, чем гидрофобные, приводя к общему росту вязкости среды. При всех температурах увеличение вязкости, производимое наночастицами образца Ts150 почти вдвое превосходит эффект от образца Tsf150, как и эффект от наночастиц образца As200 превосходит воздействие наночастиц образца R202 на дисперсионную среду.

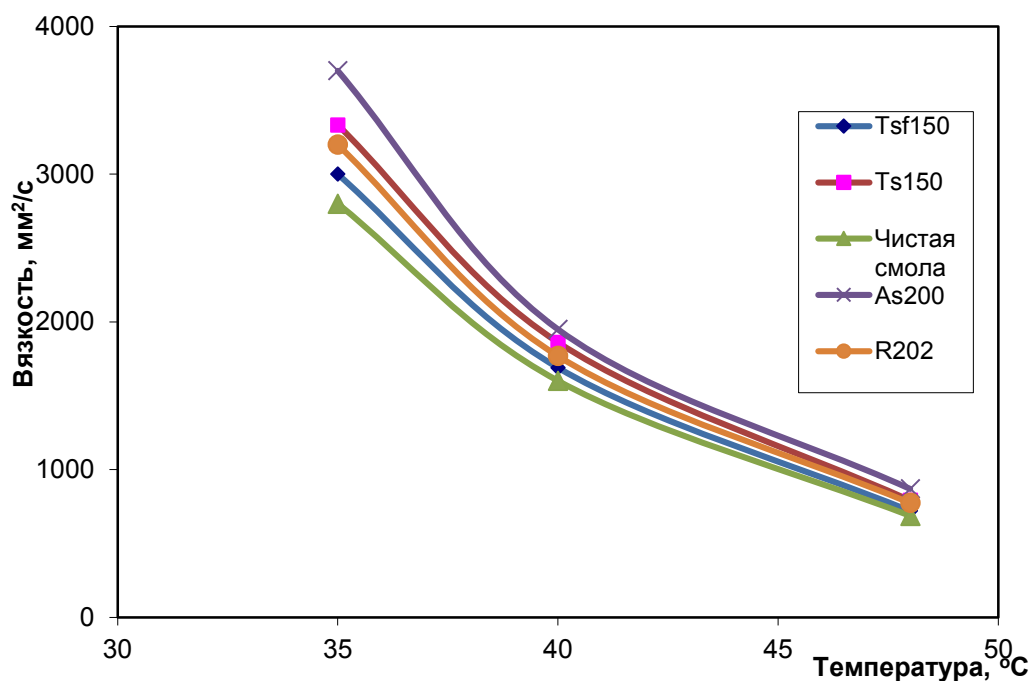


Рисунок 4.11 – Зависимость вязкости смолы ЭД-20, содержащей гидрофобные и гидрофильные наночастицы от температуры при концентрации 1% мас.

Таким образом, межфазное взаимодействие между смолой и наполнителем, снижается при замене поверхностных связей с ОН-групп на СН<sub>3</sub>-группы. Это может быть объяснено тем, что ОН-группы формируют

дополнительные связи между наночастицами и смолой, тогда как у гидрофобных наночастиц оксидов такая возможность отсутствует.

#### 4.8. Обсуждение результатов

Если сопоставить данные таблиц 4.1 и 4.2 с предположениями об интенсивности взаимодействия из п. 3.2.3. (раздел 3.2 «Центры Бренстеда и Льюиса»), то мы получим, почти полное совпадение трендов для диоксида кремния. Толщина присоединенного слоя, определяемая силой взаимодействия частица–дисперсионная среда, больше всего у наночастиц образца As. Остальные образцы имеют толщину присоединенного слоя согласно предположению сформулированному в п. 3.2.3 [210]. Небольшое расхождение для смолы ЭД-20 скорее всего связано с разной природой жидкостей (полимер и вода), имеющих разное сродство с ЛКЦ и БКЦ, или другими, плохо изученными аспектами взаимодействия.

Образцы  $Al_2O_3$  также показывают правильность предположений, сделанных в п. 3.2.3. Единственным отклонением являются частицы образца Ea в ЭД-20. Эксперименты показывают, что они увеличивают вязкость существенно больше, чем ожидалось. Величина фрактальной размерности отражает интенсивность взаимодействия не так однозначно. Как видно, самое сильное взаимодействие формируют наночастицы с величиной фрактальной размерности в диапазоне 2.3-2.5. Частицы имеющие фрактальную размерность около  $D=3$  демонстрируют меньшую силу взаимодействия со средой [210]. Здесь можно провести аналогию с процессом формирования кластеров вплоть до достижения формы метастабильного изомера. Как было сказано выше, на этом этапе DLA перестает быть приоритетной агломерацией из-за идеальности системы, и выгоднее становится рост новых кластеров. Как было показано выше, самое сильное взаимодействие среда-частица формируют центры ЛКЦ, образующие валентные связи и возникающие на дефектах поверхности. С другой стороны, меньшее значение фрактальной размерности показывает физическую слабость

связи между атомами наночастиц, и как следствие, слабость их взаимодействия с дисперсионной средой [210].

Получив для каждой жидкости такие зависимости толщины присоединённого слоя  $\delta$ , а, следовательно, и величины  $K$  от величины  $\zeta$ -потенциала мы можем прогнозировать ее вязкость. Параметрами в уравнении Бэтчелора (4.4) будет величина  $K$ , непосредственно зависящая (4.5) от  $\zeta$ -потенциала дисперсии и моментов распределения частиц по размеру. Данное уравнение будет справедливо для конкретной жидкости с любыми наночастицами по крайней мере в области, где суспензия будет сохранять Ньютоновское поведение.

Так как непосредственный учет вариации поверхностных активных центров, наличия пористости и других особенностей поверхности является неворятно комплексной задачей, то определение  $\zeta$ -потенциала и толщины присоединенного слоя может стать эффективной их заменой в определении реологии наножидкостей. Расчетные предсказания здесь потребуют предварительных практических измерений с целью определения интенсивности взаимодействия между частицами и присоединёнными к ним слоями дисперсионной среды.

В некоторой мере, эти факторы могут объяснить возникновение и нелинейных эффектов. Если физическая концентрация частиц становится велика настолько, что присоединенные слои соседних частиц начинают пересекаться, то невозмущенная дисперсная среда исчезнет. Тогда величина эффективной вязкости будет расти значительно быстрее и могут проявиться Неньютоновские эффекты.

#### 4.9. Выводы по главе 4

Получены экспериментальные данные и проведено сопоставление зависимостей вязкости от концентрации и величины удельной поверхности

наночастиц  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  различного происхождения диспергированных в эпоксидные смолы и дистиллированную воду.

Разработана физико-математическая модель уточнения уравнения Бэтчелора путем введения дополнительного члена, отвечающего за учет взаимодействия наночастица–дисперсионная среда и распределения наночастиц по размерам, позволяющая описать экспериментальное отклонение вязкости наножидкостей от исходного уравнения Бэтчелора, а также вариацию вязкости наножидкостей в несколько раз, при сохранении химического состава, размера и фазы наночастиц. Эта поправка становится незначительной в случае микроразмеров частиц.

Получена корреляция между величиной  $\xi$ -потенциала наножидкости в диапазоне от -40 до 20 мВ и толщиной присоединенного слоя как параметра интенсивности взаимодействия системы наночастица–дисперсионная среда. Разработана методика предсказания вязкости наножидкости на основе измерения  $\xi$ -потенциала и использования модифицированного уравнения Бэтчелора.

## Глава 5. Влияние наночастиц на полимерные композиты

Результаты, представленные в этой главе были опубликованы в работах [243–247].

### 5.1. Воздействие наночастиц на полимер

Были проведены многочисленные исследовательские работы по улучшению механических, термических, электрических и вязкоупругих свойств композитов. Благодаря использованию армирующих наполнителей, таких как углеродные волокна, стеклянные волокна, нанотрубки, различные нано- и микрочастицы и т.д. достигнуты значительные успехи. А в некоторых случаях прочностные характеристики полимерных композитов достигли значений характерных для металлов и сплавов.

В настоящее время полимеры используются во многих отраслях промышленности, включая биомедицину, батареи, керамику, композиты, магнетизм, упаковку для электроники, твердое топливо и клеи. Включение в состав сложных композитов различных наполнителей [35,248] может значительно изменить такие свойства, как механическая прочность [37,249], термо- [250] и электропроводность [251], термическая стабильность [252], магнитные характеристики [253,254], огнестойкость [255,256] и другие физико-химические свойства. Свойства таких композитов зависят от размера, формы, природы частиц, взаимодействия между их составляющими и распределения частиц в матрице.

Относительная легкость отверждения, сильная адгезия к другим поверхностям и хорошая механическая прочность по сравнению с другими смолами делают эпоксидную смолу предпочтительной термореактивной смолой, наиболее широко используемой в композитных материалах. Благодаря этим различным преимуществам эпоксидная смола имеет множество применений в таких областях, как адгезивы, армированные пластмассы, формованные изделия,



ламинированные плиты, композитные материалы и т. д. Помимо собственного использования, эпоксидная смола используется в качестве матрицы композитов, которые армируются с несколькими волокнистыми и дисперсными наполнителями, и это значительно расширяет области применения армированных композитов [257–260].

Хотя свойства материалов матрицы и наполнителя, как правило, хорошо известны, трудно точно заранее оценить свойства композита. По этой причине были разработаны многие эмпирические или полуэмпирические математические модели для расчета составных свойств. Среди них была сделана попытка предсказать жесткость композитных материалов. В 1969 г. Halpin [261] представил оценку жесткости, используя модель, которая учитывала соотношение длины и диаметра наполнителя, в котором композиты были армированы ориентированным коротким волокном. В 2005 г. авторы работы [262] использовали микромеханическую модель континуума в отношении частиц кремнезема и композиционных материалов на основе полиимида, и тит были исследованы эффекты межфазной обработки.

В работе [263] был определен коэффициент теплового расширения армированных частицами композитов, используя трехфазную теоретическую модель, которая состоит из преобразования пространственных кубических моделей, имитирующих дисперсный композит, в трехсферную модель. С другой стороны, Нильсен [264] использовал теорию модуля упругости композиционных материалов для расчета электро- и теплопроводности композитов. Он описал природу упаковки дисперсных частиц и предположил, что их формы являются важными факторами. Ордонез-Миранда и Альварадо-Хиль [265] предложили модель теплопроводности композитов, армированных сферическими и цилиндрическими наполнителями наночастиц, и их результаты были сопоставлены с результатами экспериментов.

Для учёта изменённой морфологии композитного материала в окрестности границ частица-полимер была предложена модель материала со сферическими и

цилиндрическими включениями с учётом межфазного слоя, масштабных и адгезионных эффектов (модифицированный метод Эшелби) [266–268] (рисунок 5.1).

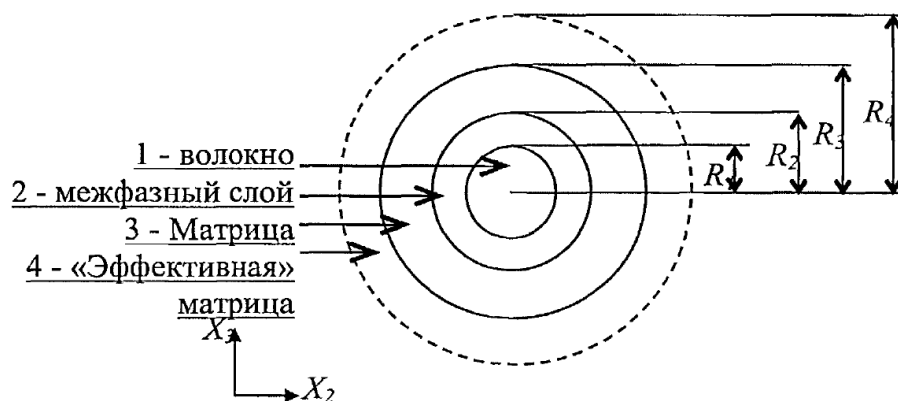


Рисунок 5.1 – Схема расположения трех фаз в методе Эшелби:  $R_1$  – твердая частица,  $R_2$  – межфазный слой,  $R_3$  – невозмущенная матрица [268]

В этой модели параметры межфазного слоя (его размер, модуль упругости и сила адгезии к твердой фазе) определяются взаимодействием активных центров поверхности наночастиц (ЛКЦ, БКЦ) и свободными связями молекул полимера. Кроме этого, в процессе отверждения смолы могут возникнуть дополнительные связи между молекулами смолы и поверхностными атомами наночастиц, что приведет к изменению структуры и механических свойств жестких связей полимера. Как было показано ранее [2], сила и плотность активных центров могут сильно отличаться в зависимости от способа производства наночастиц, выражаясь в изменении стехиометрии поверхности.

На практике можно разделить аспекты модификации композита наночастицами на химический и механический. Под механическим взаимодействием подразумевается влияние частиц на структуру матрицы жестких связей, её морфологию и локальную плотность, а под химическим (структурным) – увеличение количества химических связей, вызванное внесением частиц.

В качестве примера можно привести гидрофильные и гидрофобные поверхности, сформированные соответствующими поверхностными группами. Гидрофильные ОН-группы являются полярными и способны образовывать водородные связи между атомами поверхности наночастиц и молекулами полимера. Как известно, при отверждении происходит разрыв эпоксидных групп с образованием шивок и свободных ОН-групп, а отвердители могут включать ОН-группы в процесс образования связей при отверждении смолы. То есть, гидрофильные наночастицы приносят как химическое, так и механическое взаимодействие со смолой.

Гидрофобные  $\text{СН}_n$ -группы имеют ту же природу, что и молекулы смолы, что должно обеспечивать лучшее сродство между наночастицами и молекулами смолы. Однако в процессе отверждения, не возникает активных центров взаимодействия между наночастицами и полимером, такие группы не формируют дополнительные химические связи. То есть, роль гидрофобных наночастиц ограничена только их механическим эффектом как твердых частиц, без явного химического взаимодействия со смолой.

## 5.2. Результаты измерений гидрофобных и гидрофильных образцов

Результаты этого раздела опубликованы в работах [246,247].

Используя методику гидрофобизации наночастиц  $T_s$  [177], описанную в разделе 2.2, были получены гидрофобные наночастицы  $T_{sf}$ , которые были использованы для упрочнения эпоксидных смол. Так как в результате гидрофобизации проводили только замену ОН-групп на  $\text{СН}_3$ -группы, то можно полагать, что концентрация и сила других активных центров поверхности не менялась.

Различие эффекта гидрофильных ( $T_s$ ) и гидрофобных ( $T_{sf}$ ) частиц на эпоксидную смолу продемонстрировано на рисунке 5.2. Видно, что при достижении максимума модуля Юнга, при использовании частиц диаметром 18

нм, упрочнение, обусловленное структурным влиянием, имеет значительно большую величину, по сравнению с механическим влиянием. То есть, упрочнение гидрофильными частицами достигает 35%, тогда как гидрофобные – упрочняют композит только на 15%.

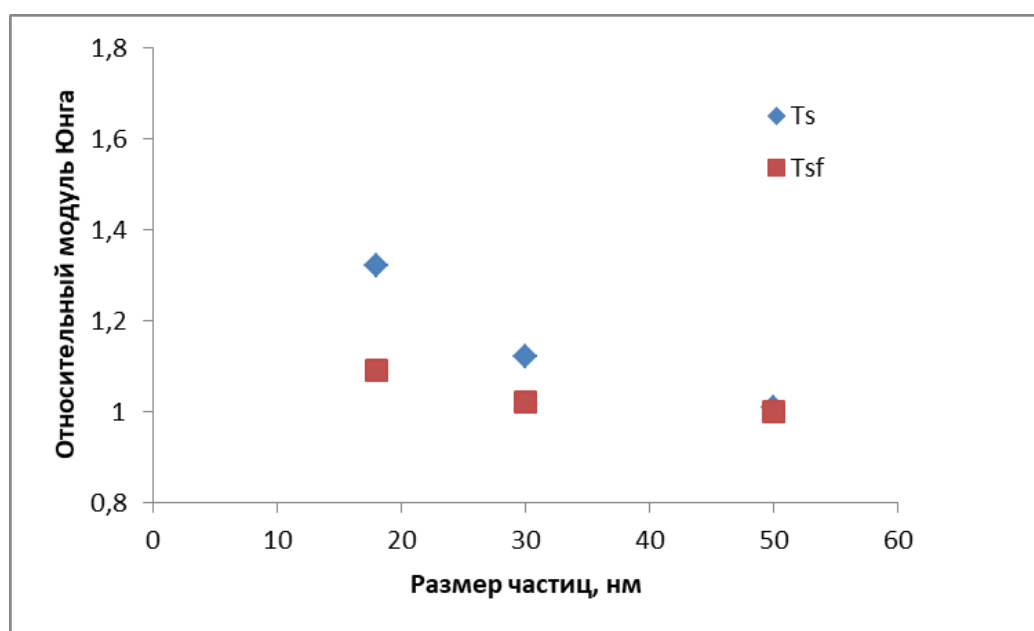


Рисунок 5.2 – Зависимости относительного модуля Юнга для композитов с гидрофильными частицами Ts и гидрофобными частицами Tsf от их размера

В качестве альтернативы было протестировано предположение о том, что, основным эффектом оказывает количество дополнительной поверхности раздела между смолой и наночастицами в единице объема композита, независимо от их размера. Для проверки этой идеи были построены зависимости модуля упругости от произведения удельной поверхности вводимого гидрофильного или гидрофобного нанопорошка и его массовой концентрации (рисунок 5.3) [247].

Измерения показали, что для гидрофильных частиц наибольшее упрочнение происходит около величины  $0,45 \text{ м}^2$  внесенной поверхности на грамм композита, приводя к росту модуля упругости на 40%. Увеличение вносимой поверхности негативно сказывается на прочности композита. Также можно выделить меньший размытый максимум около  $0,8 \text{ м}^2$ , внесенной

поверхности на грамм композита. При дальнейшем увеличении вносимой поверхности в композит, упрочняющий эффект исчезает. В свою очередь гидрофобные частицы привели к снижению модуля упругости композита почти во всем диапазоне исследований.

То есть, положительный эффект образования дополнительных химических связей превышает негативный эффект от внесения частиц в композит [247] только в небольшом диапазоне концентрации, при введении менее 1 м<sup>2</sup> гидрофильных наночастиц на грамм смеси.

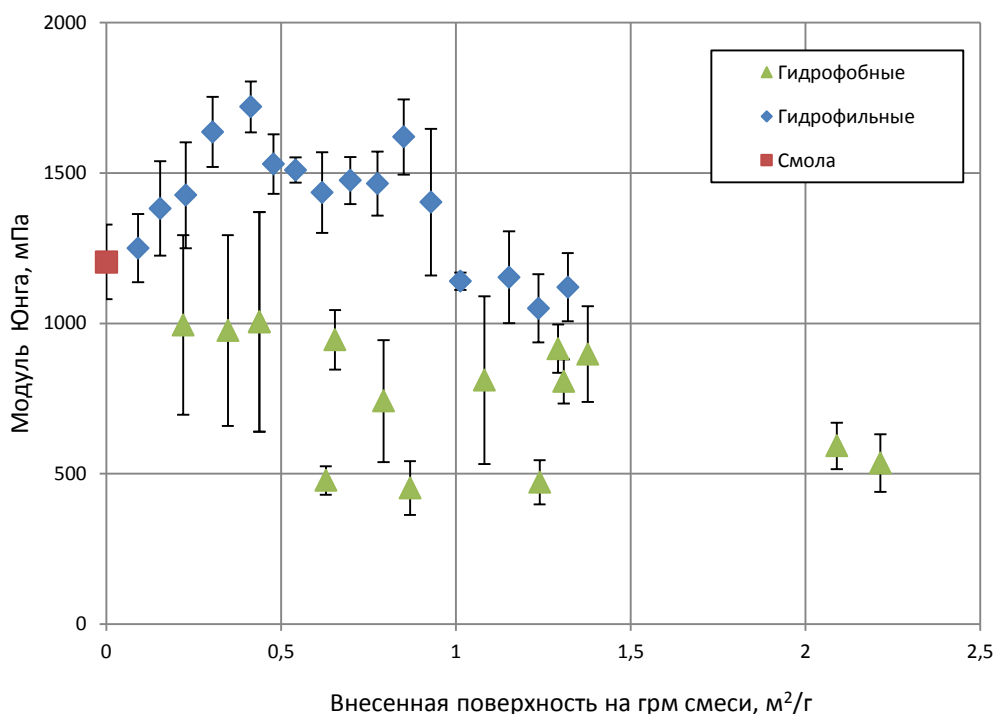


Рисунок 5.3 – Величина модуля Юнга отвержденной смолы ЭД-20 в зависимости от суммарной внесенной поверхности нанопорошка на грамм композита для гидрофильных и гидрофобных частиц

Снижение модуля Юнга можно объяснить [269] тем, что роль наполнителя состоит в формировании дополнительных связей между полимерной матрицей и частицами. При увеличении концентрации наполнителя свободных связей на поверхности наночастиц становится слишком много, и они не могут найти

соответствующую связь в молекуле полимера. Связи же между частицами (Ван-дер-Ваальсовские связи) значительно менее прочные, чем связи частица–полимер, что приводит к снижению прочности композита.

### 5.3. Локализация наночастиц в отвержденном полимере

Предварительную информацию о расположении экстремумов силы, связанных с наночастицами в полимере, можно получить из анализа карты модуля упругости (рисунок 5.4) (диапазон модуля Юнга 1.0 – 1.4 ГПа), полученной методом атомно-силовой микроскопии.

Из карты видно, что модуль Юнга имеет локальные максимумы, почти равномерно распределенные в объеме полимера. Их геометрические размеры и интенсивность неодинаковы и вероятно определяются глубиной расположения наночастиц. Кроме того, отмечены сдвоенные максимумы, которые могут соответствовать агломерированным наночастицам. Остальные участки поверхности соответствуют областям в полимере, где наночастицы удалены от поверхности измерения. Чистые полимеры показали незначительные изменения величины модуля Юнга (менее 10%).

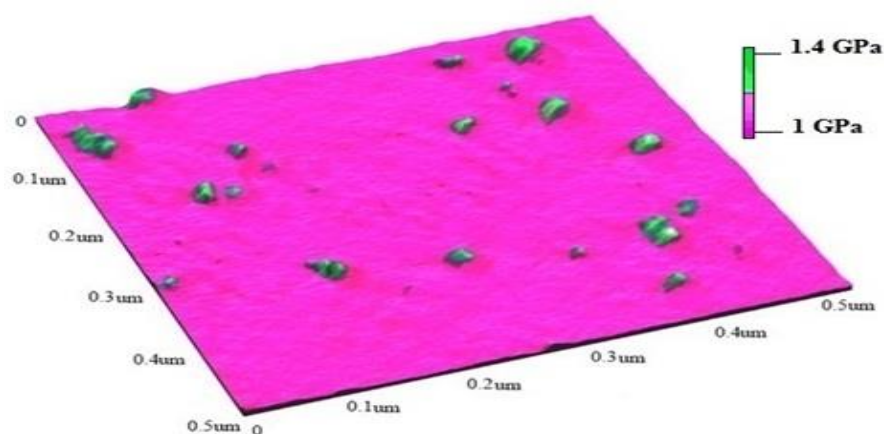


Рисунок 5.4 – Карта модуля упругости, наложенная на изображение рельефа. ЭД-20 + Ts150 с концентрацией 0.8 % мас

Силу адгезии измеряли рядами длиной 300 нм. Шаг между рядами составлял 30 нм. Рисунки 5.5 и 5.6 показывают изменение силы адгезии в отвержденной смоле с наночастицами Ts96 и Ts150. В случае чистой смолы амплитуда между максимумом и минимумом силы составляет менее 10%. Эта величина показывает отклонение в свойствах полимера вызванное его неоднородностью. В тоже время амплитуда между максимумом и минимумом силы в присутствии наночастиц составляет до 80% от среднего значения в чистой смоле.

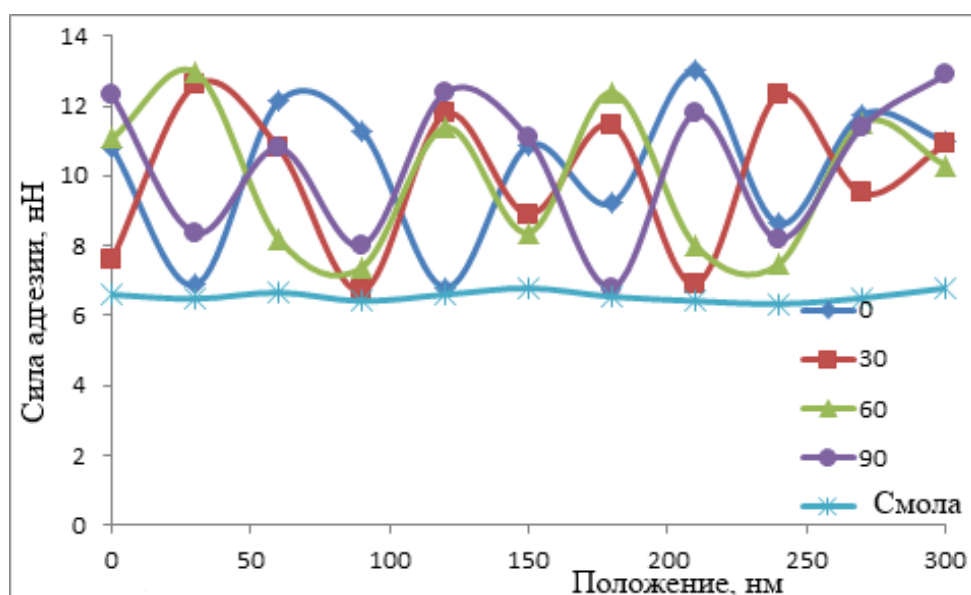


Рисунок 5.5 – Вариация силы адгезии на поверхности ЭД-20 + Т-150 с концентрацией 0.8 % мас. Выполнены измерения на нескольких рядах с шагом 30 нм

Если считать, что изменение силы адгезии происходит благодаря поверхностно-расположенным наночастицам, то полученное распределение силы дает возможность оценить расстояние между ними.

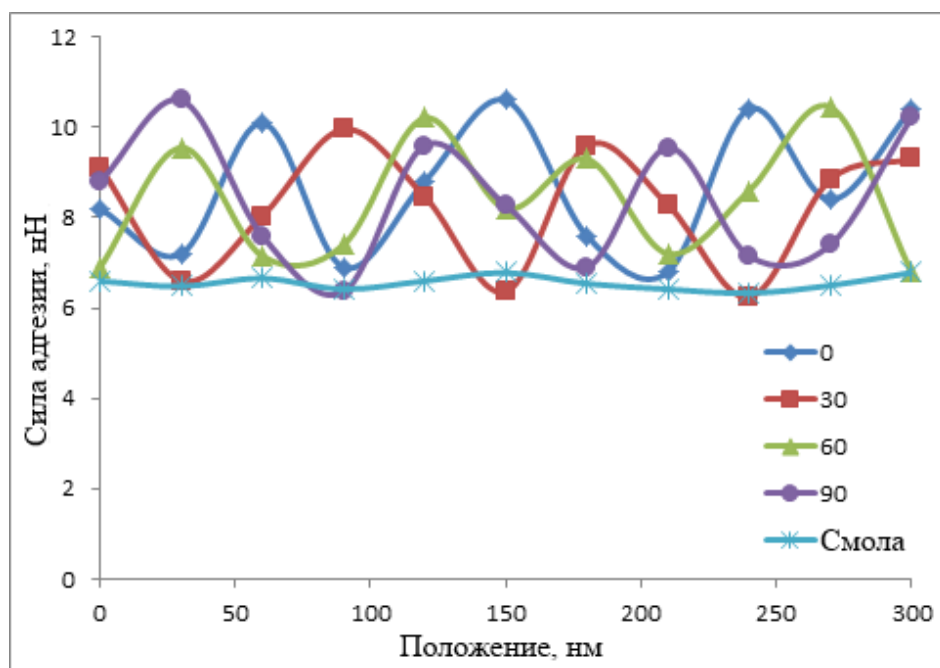


Рисунок 5.6 – Вариация силы адгезии на поверхности ЭД-20 + Т-96 с концентрацией 0.8 % мас. Выполнены измерения на нескольких рядах с шагом 30 нм

Чтобы проверить данное предположение оценим расстояние между наночастицами по величине концентрации. Представим себе, что все частицы имеют один размер  $d$  и равномерно заполняют кубическую решётку по всему объёму. В таком представлении можно получить оценку среднего объёма  $l^3$ , приходящегося на одну частицу и расстояния между их поверхностями  $L$  из значения объёмной концентрации  $\theta_0$ . Из определения объёмной концентрации  $\theta_0$  получаем:

$$\theta_0 = \frac{\pi d^3}{6 l^3} \quad l = L + d \quad \left| \Rightarrow L = d \left( -1 + \sqrt[3]{6\theta_0 / \pi} \right) \right. \quad (5.)$$

Из экспериментальных данных (рисунки 5.5, 5.6) мы получаем, что расстояние между максимумом и минимумом силы адгезии у полимера с Ts150 составляет  $71 \pm 12$  нм, а с Ts96 -  $85 \pm 8$  нм (среднее значение  $\pm$  стандартное



отклонение,  $n=4$ ). Из (1) было рассчитано расстояние между частицами, которое составило около 48 нм и 66 нм для ЭД-20 образцов Ts150 и Ts96 соответственно с концентрацией 0.8%мас. Добавляя размеры частиц, можно рассчитать параметры решетки – 66 нм и 91 нм. Эти теоретические значения хорошо согласуются с экспериментальными расстояниями между максимумами силы адгезии; что предполагает связь между увеличением адгезионных сил и локализацией наночастиц. Хотя точность измерения была ограничена размером зонда, согласие между экспериментом и теорией свидетельствует о том, что полученные результаты верны. Тем не менее, предполагается, что при более высоких концентрациях и наибольших значениях удельной поверхности частиц, надежность измерений будет снижаться из-за меньшего расстояния между частицами.

#### 5.4. Влияние наночастиц на полимерную матрицу

Результаты данного раздела опубликованы в работах [244,246,247].

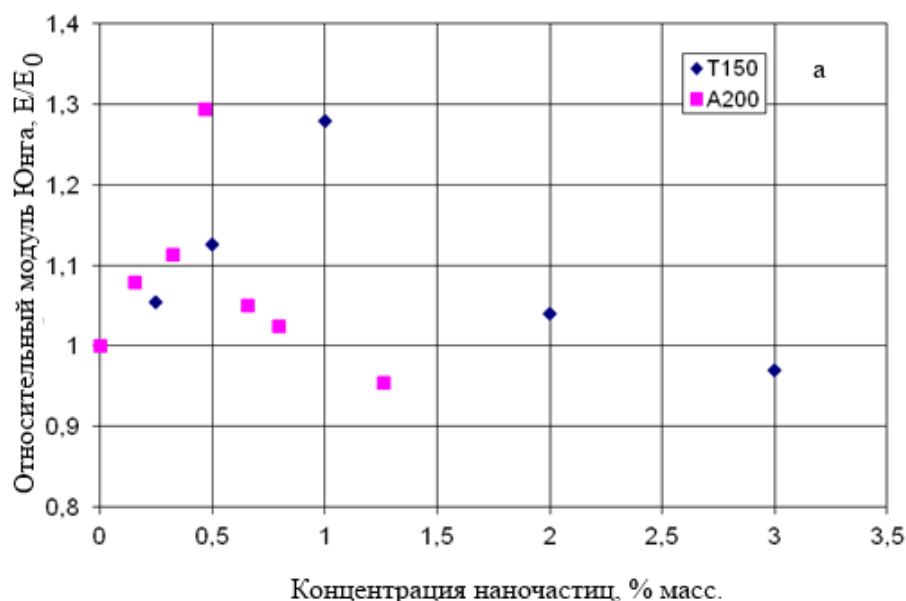
Как уже говорилось, основная роль дисперсного наполнителя заключается в формировании дополнительных связей между наполнителем и полимерной матрицей [270]. При отсутствии химического взаимодействия между матрицей и наполнителем, последний формирует вблизи границы раздела полимер-частица приграничную фазу, и тем самым влияет на прочность композита. Прямое перераспределение нагрузки на частицы может быть незначительным, так как взаимодействие между эпоксидной матрицей и наполнителем намного слабее химической связи между молекулами отвержденной эпоксидной смолы. Однако роль приграничной фазы в свойствах композита [246] имеет более глубокое значение.

Например, если не учитывать взаимодействия наполнитель-матрица, то есть, пренебречь приграничным слоем, то оказывается, что модуль Юнга не зависит от размера диспергированных частиц, а зависит только от объемной концентрации наполнителя [271]. При учете межфазного слоя, уменьшение

размера наполнителя вызывает увеличение модуля Юнга, что отмечено на рисунках 5.2 и 5.7. Такое поведение, вероятно, связано либо с увеличением интенсивности взаимодействия наполнитель–матрица, либо с увеличением объемной доли поверхностной фазы, если размер включения уменьшается при сохранении его концентрации. В работах [241,271] также было показано, что предел текучести композита не зависит от объемной концентрации наполнителя, не зависимо от учёта поверхностного слоя.

В эксперименте затруднительно разделить и изучить эффекты размера наполнителя на механический и структурный аспект упрочнения композита. Тем не менее, численный анализ показал, что взаимодействие матрица-наполнитель преобладает для более мелких частиц в диапазоне от 10 нм до 100 нм [241,271]. Эта гипотеза подтверждается на рисунке 5.6.а, который показывает модуль Юнга ЭД-20 с различными типами нанокремнезема, имеющими близкие размеры частиц 18 нм (Ts150) и 12 нм (As200). Для обоих типов частиц модуль Юнга имеет максимум: для Ts150 это 1% масс., а для As200 это 0.5% масс. Более низкая концентрация максимума силы для As200 возможно связана с меньшим размером частиц, либо с их более сильным взаимодействием с полимером.

На рисунке 5.7.б показана зависимость модуля Юнга от размера частиц при оптимальной концентрации, полученной из рисунка 5.8.а.



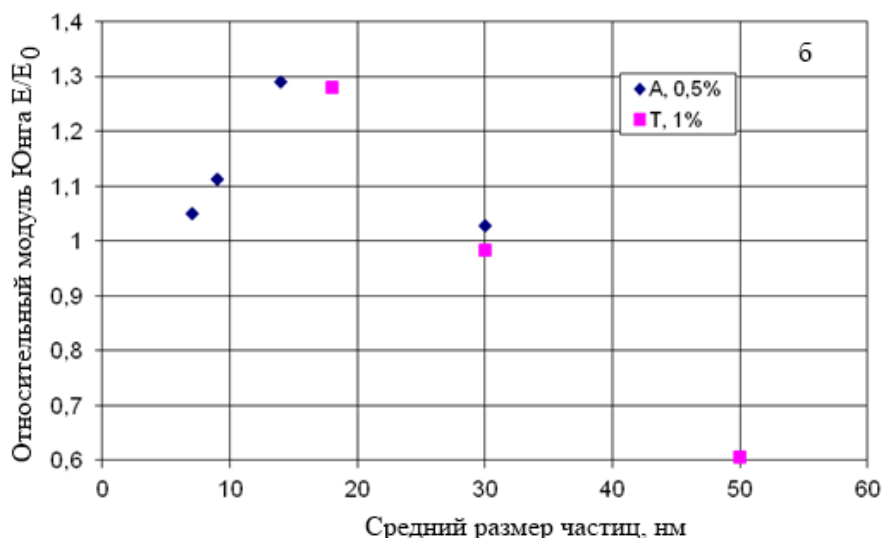


Рисунок 5.7 – Экспериментальные зависимости относительного модуля Юнга отвержденной ЭД-20 смолы с наночастицами Ts и As: а) концентрация и б) размер частиц при оптимальной концентрации

Из анализа графика видно, что наибольшее усиление достигается при размерах частиц в интервале 10-20 нм в соответствии с [271]. Расположение максимума упрочнения в области около 18 нм, показывает, что количество активных связей между частицами и эпоксидной матрицей для данных частиц оптимально. Можно предположить, что увеличение адгезии происходит как следствие изменений в структуре эпоксидной смолы, в результате возникновения дополнительных связей, вызванным наночастицами при отверждении смолы. Это изменение структуры приводит к увеличению межмолекулярного взаимодействия (Ван-дер-Ваальсового, полярного или взаимной диффузии) [272] и соответственно - прочности.

На рисунках 5.8 и 5.9 представлены экспериментальные зависимости модуля Юнга отвержденной смолы от концентрации наночастиц. Из полученных данных видно, что усиление модуля Юнга композитов происходит при разных концентрациях наночастиц, то есть взаимодействие частица-смола имеет разное значение, аналогично с влиянием частиц на вязкость жидкости. Кроме того, интенсивность взаимодействия, вносимого наночастицами совпадает с нашими

предположениями, высказанными в главе 3, то есть она обусловлена силой поверхностных центров, образованных при синтезе наночастиц.

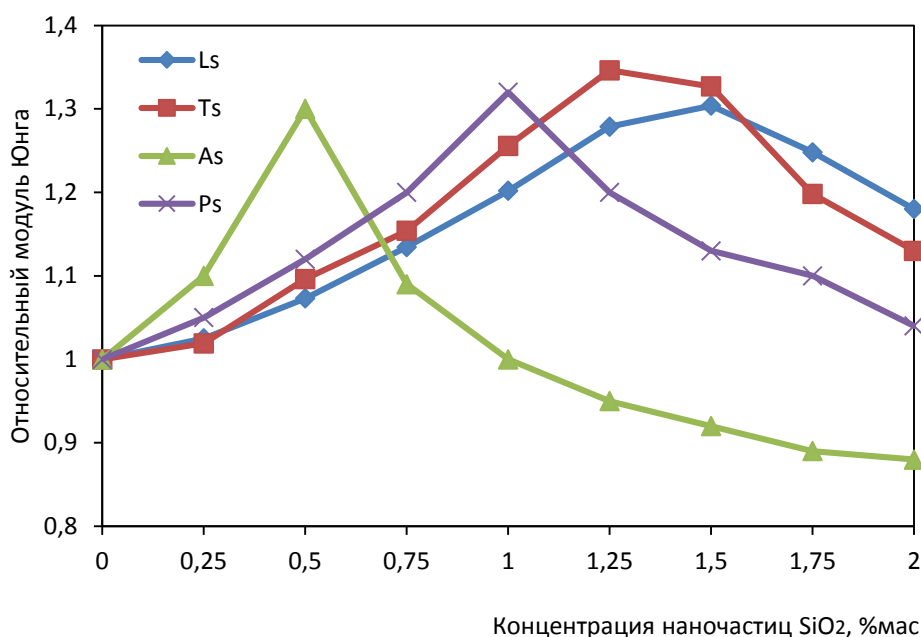


Рисунок 5.8 – Упрочняющий эффект частиц диоксида кремния разного происхождения на смолу ЭД-20

Оптимальной концентрацией является та, при которой весь полимер находится в состоянии приповерхностного слоя [272]. При превышении этого количества не все связи с поверхности наночастиц находят для себя партнера в полимере. А непосредственное взаимодействие между частицами наполнителя не обладает такой силой, как связи между матрицей и наполнителем. Поэтому превышение оптимальной концентрации снижает механическую прочность композита. Количество свободных связей определяется структурой поверхности наночастиц, а толщина межфазного слоя – силой адгезии частиц и полимера.

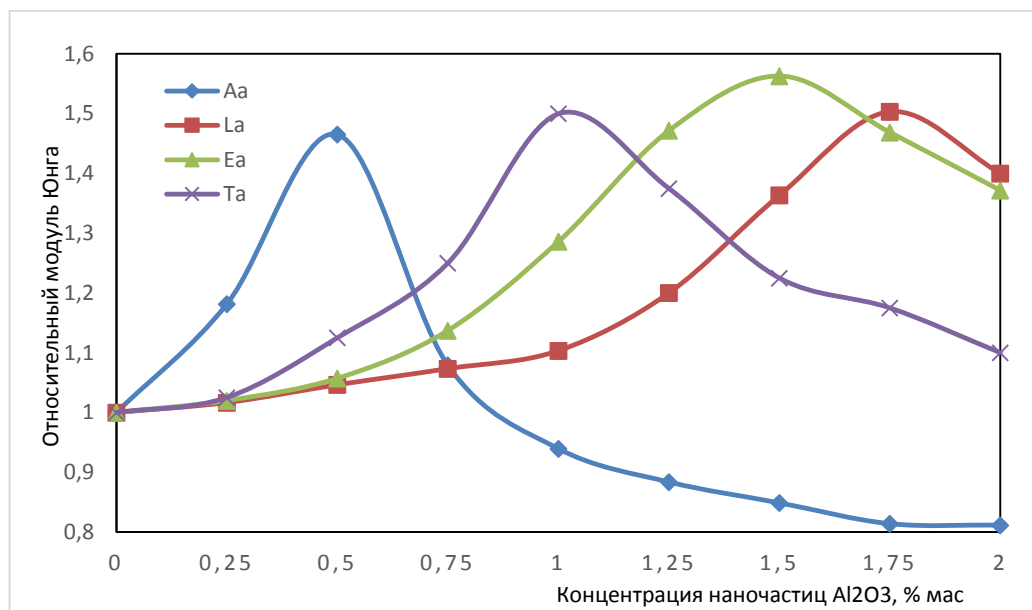


Рисунок 5.9 – Упрочняющий эффект частиц оксида алюминия различного происхождения на смолу ЭД-20

Такая модель применима для определения механизма взаимодействия в эпоксидной смоле, и объясняет наличие максимума силы адгезии (такой, как модуль Юнга) при концентрации 1%, (рисунок 5.9). При более плотном расположении частиц, количество свободных связей в полимере снижается, а их связь с наночастицами не возникает.

Другим вариантом механизма изменения объемных сил в полимере является пересечение межфазных слоев и их непосредственное взаимодействие с ростом концентрации наночастиц. Подобная зависимость постепенного снижения силы адгезии от максимальной величины показана на рисунке 5.10.

Но, следует отметить, что эта концентрация слишком мала, чтобы вызвать прямое влияние взаимодействия между соседними наночастицами в полимере. Даже для самых маленьких частиц Ts150 расстояние между ними будет равно толщине поверхностного слоя (10 нм), только при концентрации более чем на 6% масс. [1].

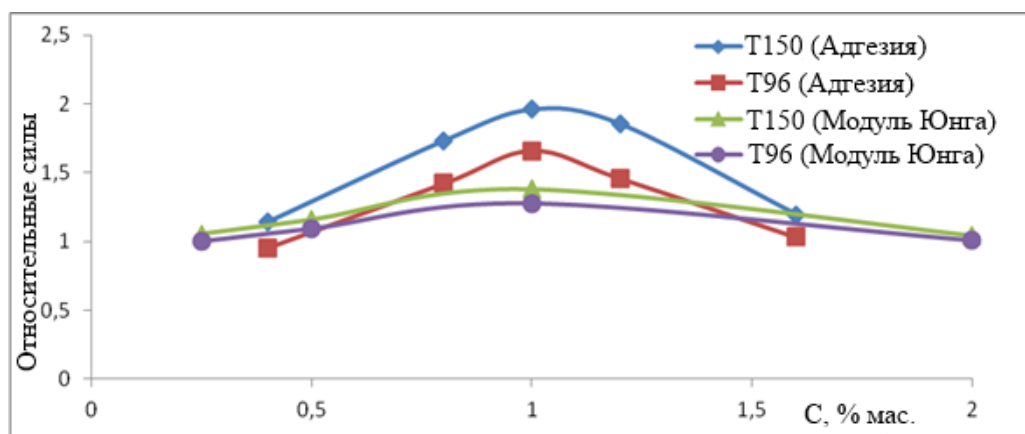


Рисунок 5.10 – Экспериментальная зависимость силы адгезии на поверхности ЭД-20 и модуля Юнга от концентрации наночастиц в полимере

### 5.5. Кинетика деформации смолы после микроиндентирования

Результаты данного раздела опубликованы в работах [243–245].

На рисунке 5.11 представлена кинетика деформации ЭД-20 без добавок (контрольный образец) при различных температурах.  $L_0$  — начальная ширина после вдавливания,  $\Delta L$  — уменьшение ширины вдавливания при нагреве образца. При комнатной температуре изменения микроиндентирования во времени не наблюдалось. При  $60^\circ\text{C}$  наблюдается небольшая усадка деформации. Когда температура была в пределах  $10^\circ\text{C}$  от температуры стеклования ( $T_g$ ), то наблюдали более сильную деформацию микроотпечатка. Однако ни одна из температур не привела к полному восстановлению микроиндентирования у контрольного образца [243,245].

Когда в эпоксидную смолу были добавлены наночастицы, характеристики восстановления улучшались, как показано на рисунке 5.12, для  $75^\circ\text{C}$ . Как и в контрольном образце, максимальное восстановление происходило в пределах  $10^\circ\text{C}$  от  $T_g$  эпоксидной смолы; хотя объем восстановления был намного больше.

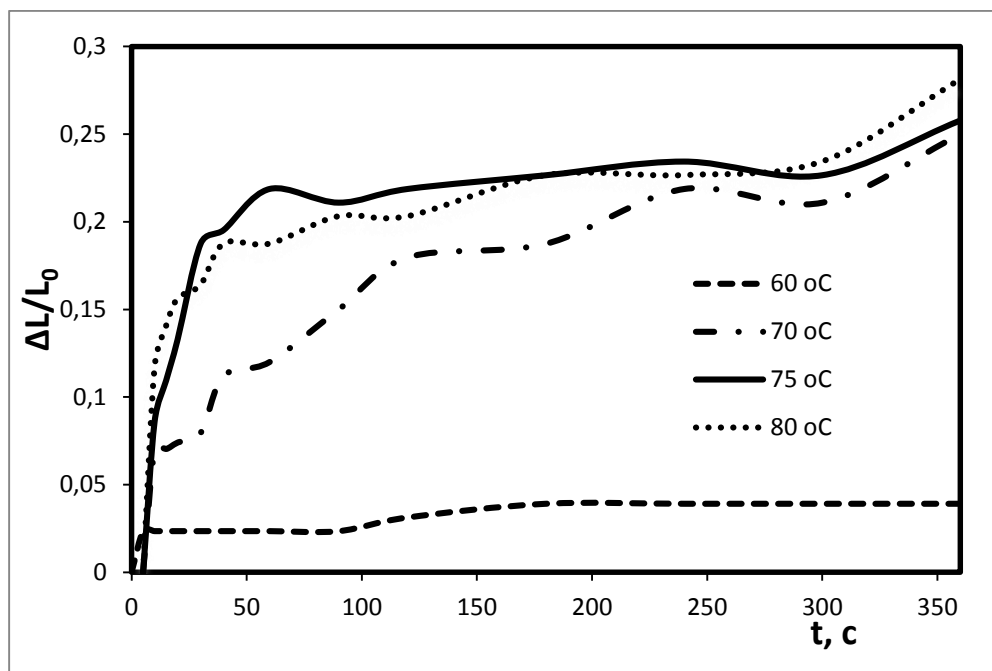


Рисунок 5.11 – Развитие термической остаточной деформации микроотпечатков на эпоксидной смоле при разных температурах

Однако только композит с концентрацией в небольшом диапазоне продемонстрировал полное восстановление после микровдавливания при 75 °C (рисунок 5.12). Все другие концентрации наночастиц, несмотря на то, что они увеличивали степень восстановления дефекта по сравнению с контрольным образцом, достигли максимального извлечения только около 30%. Это указывает на то, что существует оптимальная концентрация наночастиц, обеспечивающая полное восстановление дефекта. При 80 °C диапазон концентраций, где произошло полное восстановление дефекта несколько расширился, но также оставался ограниченным [243,245].

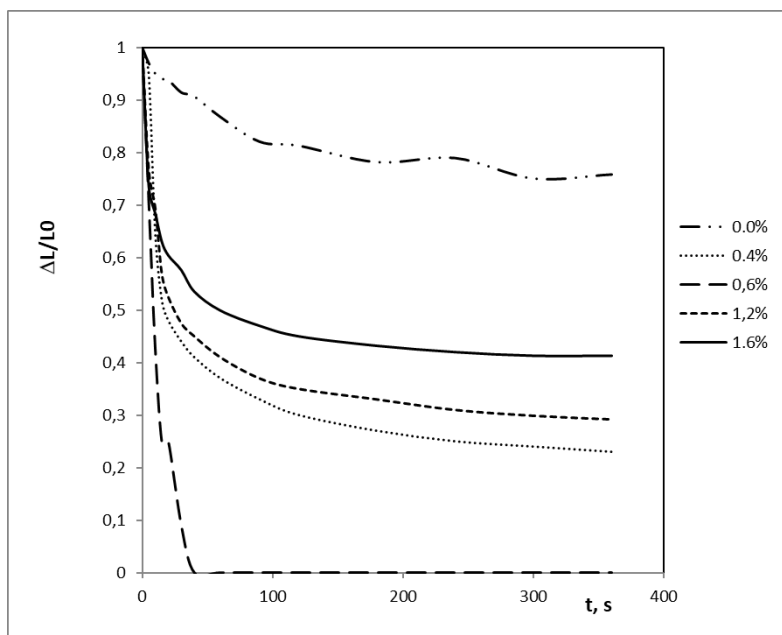
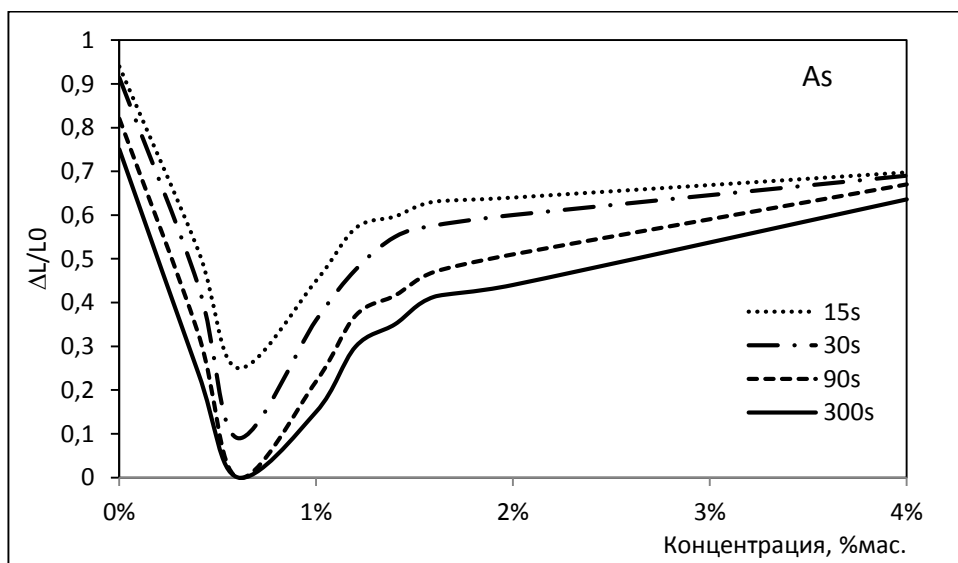


Рисунок 5.12 – Развитие термической остаточной деформации микроотпечатков на эпоксидных смолах ЭД-20 с наночастицами As при 75 °С

На рисунках 5.13 и 5.14 показано особое поведение остаточной деформации при определенной концентрации, которая менялась в зависимости от происхождения наночастиц, допированных в ЭД-20 [186].





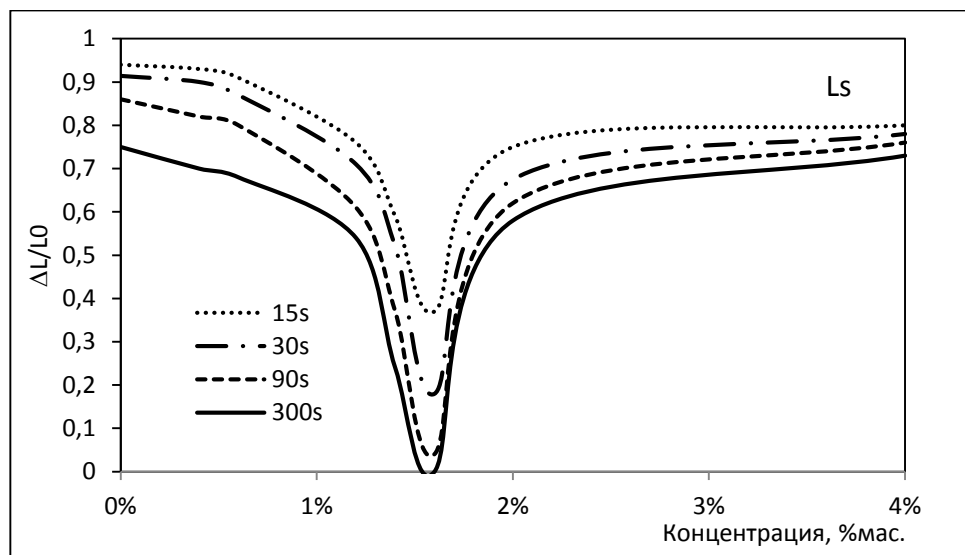
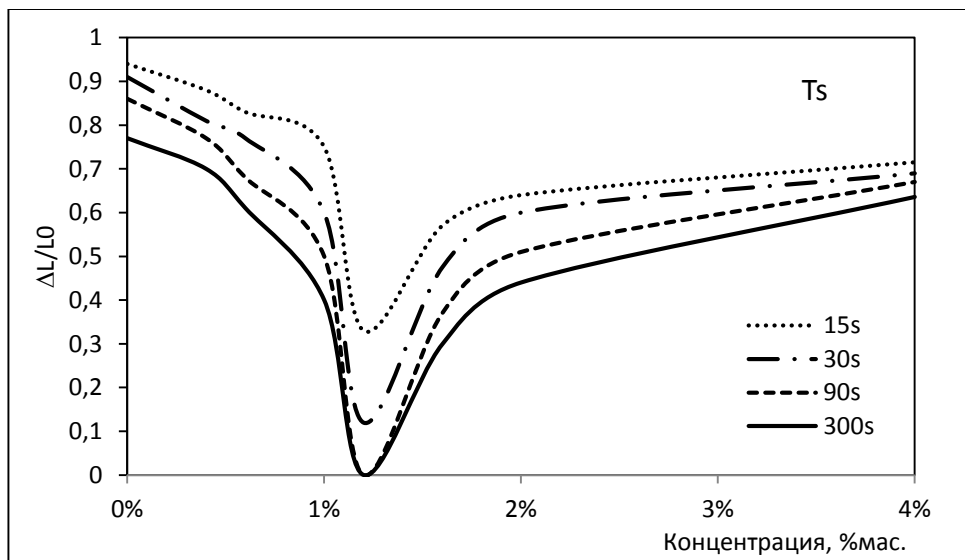
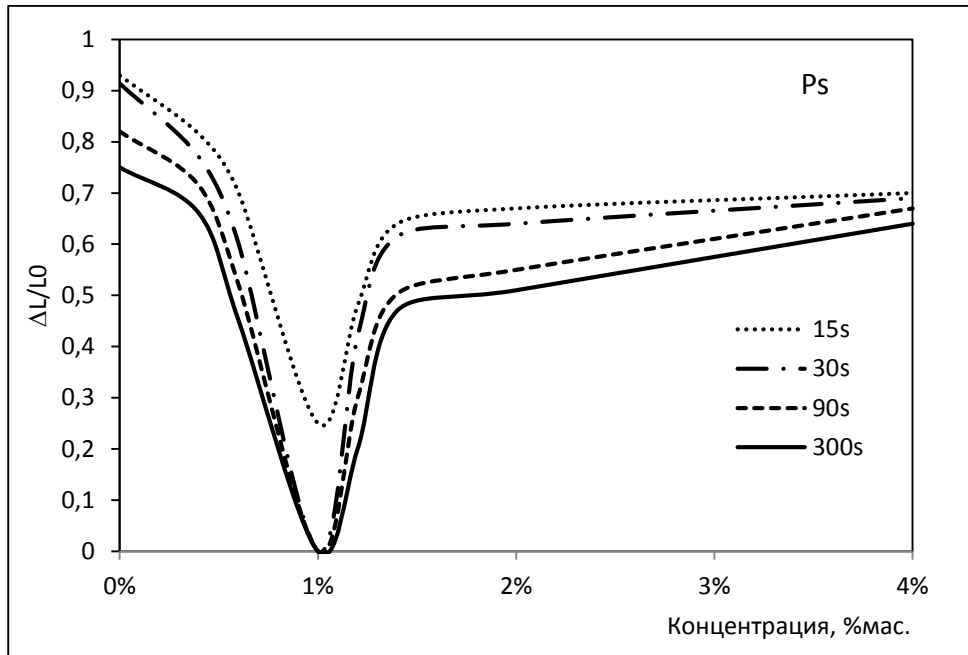
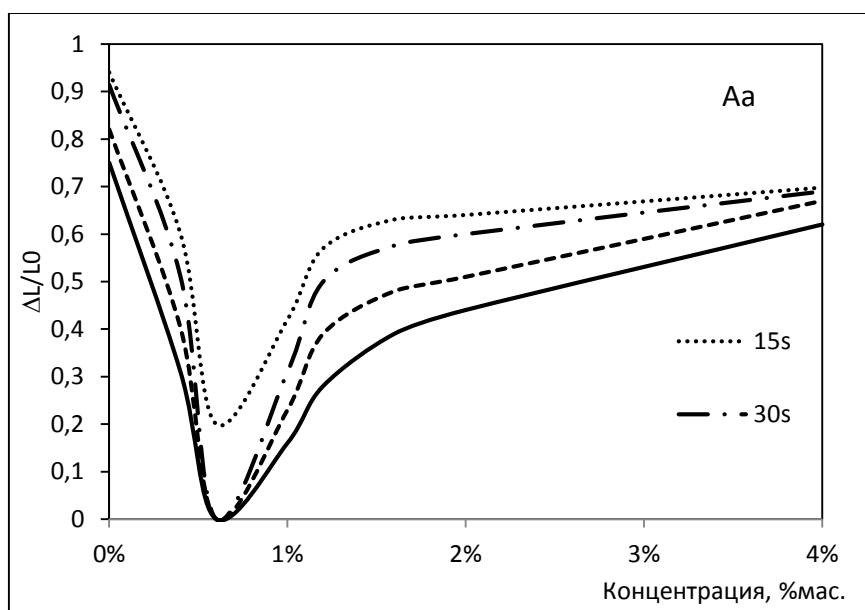


Рисунок 5.13 – Динамика термической остаточной деформации микрорепечатков на эпоксидных смолах ЭД-20 с наночастицами SiO<sub>2</sub> в зависимости от их концентрации при 75 °С

Из полученных данных видно, что минимум остаточной деформации композитов расположен при разных концентрациях наночастиц. То есть, взаимодействие частица-смола имеет разное значение для частиц, полученных различными методами синтеза. Интенсивность взаимодействия, вносимого наночастицами совпадает с предположениями, высказанными нами в разделах 3.2 и 3.3, то есть она обусловлена силой поверхностных центров, образованных при синтезе наночастиц. Наиболее быстро эффект упрочнения среди диоксида кремния создают частицы As, имеющие сильные ЛКЦ. А наиболее слабый, замедленный эффект показывают частицы Ls, поверхность которых обладает только БОЦ [186].

Аналогичная ситуация возникает и для образцов, содержащих наночастицы оксида алюминия. Частицы Aa, имея более активную поверхность, быстрее упрочняют композит, чем прочие частицы. А частицы La, имея самую пассивную поверхность упрочняют композит при самой большой концентрации частиц.



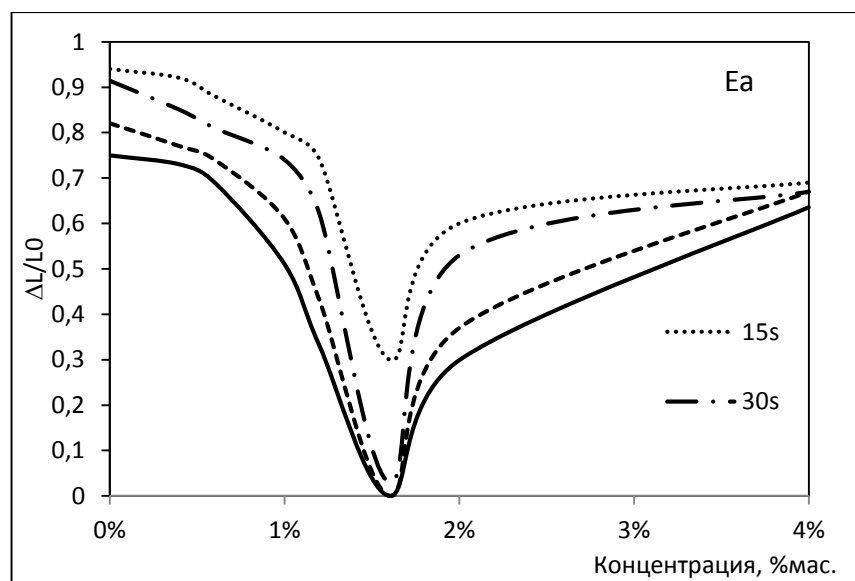
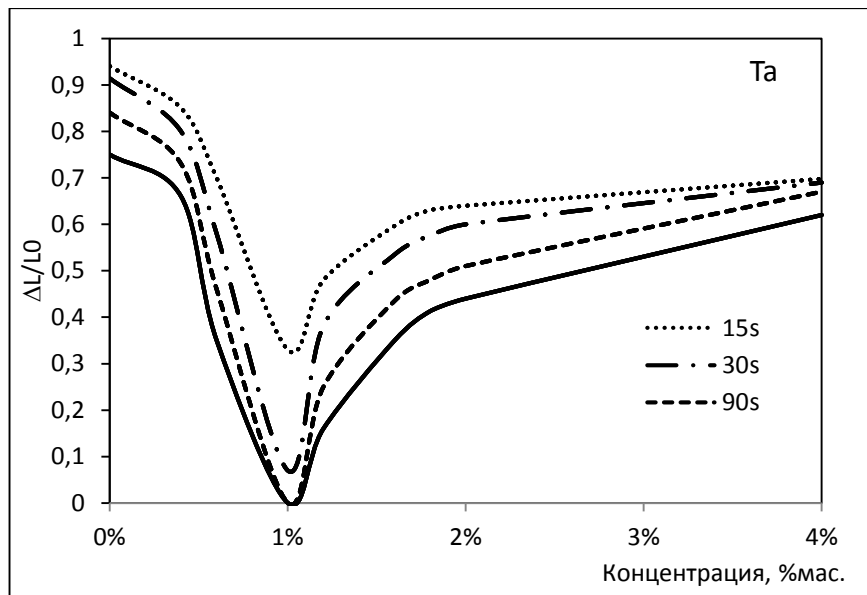
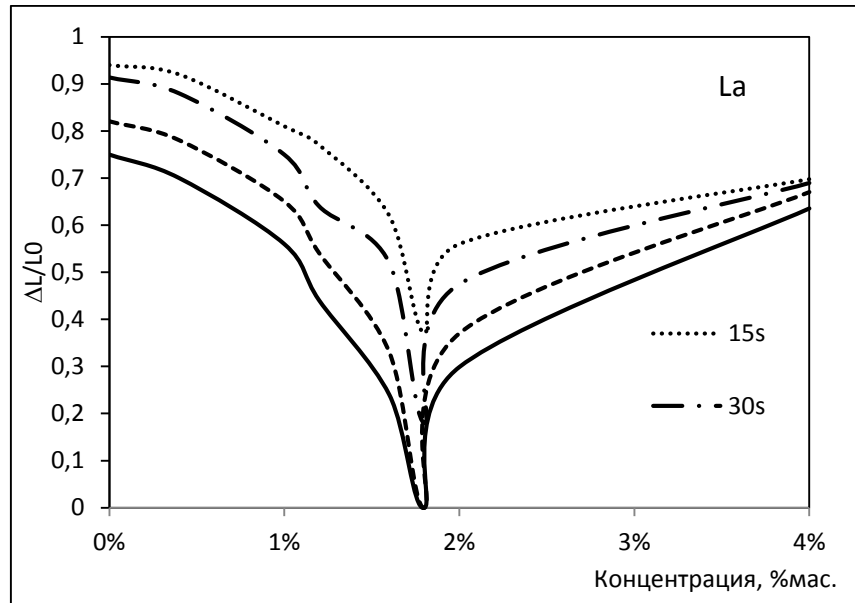
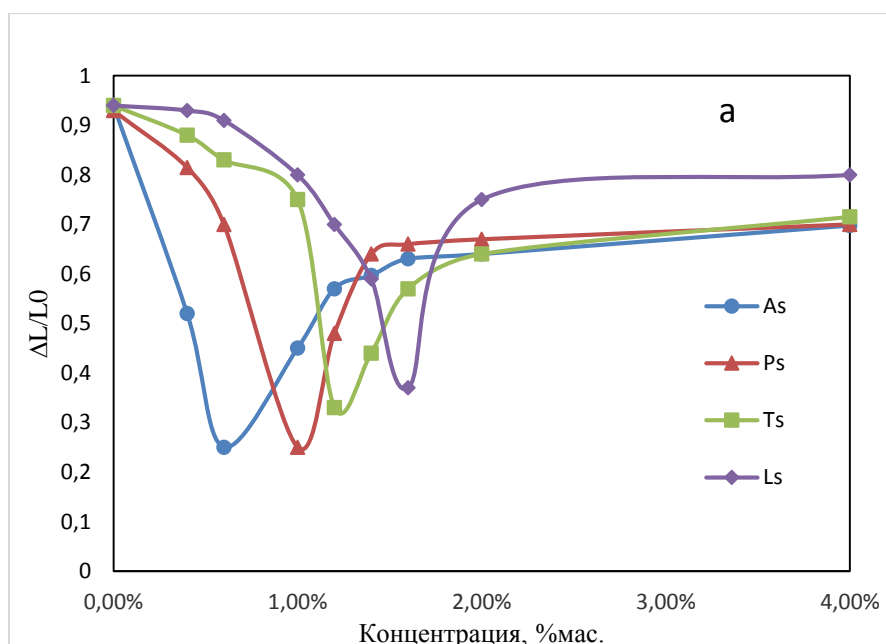


Рисунок 5.14 – Динамика термической остаточной деформации микроотпечатков на эпоксидных смолах ЭД-20 с наночастицами  $Al_2O_3$  в зависимости от их концентрации, при 75 °С

Таким же образом может быть прослежена эффективность взаимодействия частица-смола при изменении метода синтеза частиц, которая совпадает с результатами главы 4. Вариация активности поверхности частиц приводит к изменению их концентрации при которой достигается максимальное восстановление деформации.

На рисунках 5.15 и 5.16 показано уменьшение остаточной деформации  $\Delta L$  относительно начального вдавливания  $L_0$  с течением времени восстановления отпечатка после микровдавливания.

Из полученных данных видно, что добавление наночастиц значительно улучшает залечивание микровдавливания. При этом частицы каждого вида проявляют собственный эффект, в динамике отраженный на рисунках 5.15 и 5.16. Наиболее быстро залечивание среди композитов с  $SiO_2$  создают частицы As и Ps, для которых полное залечивание происходит уже после 30 с восстановления. Образец Ls полностью восстанавливает дефект только за 300 с.



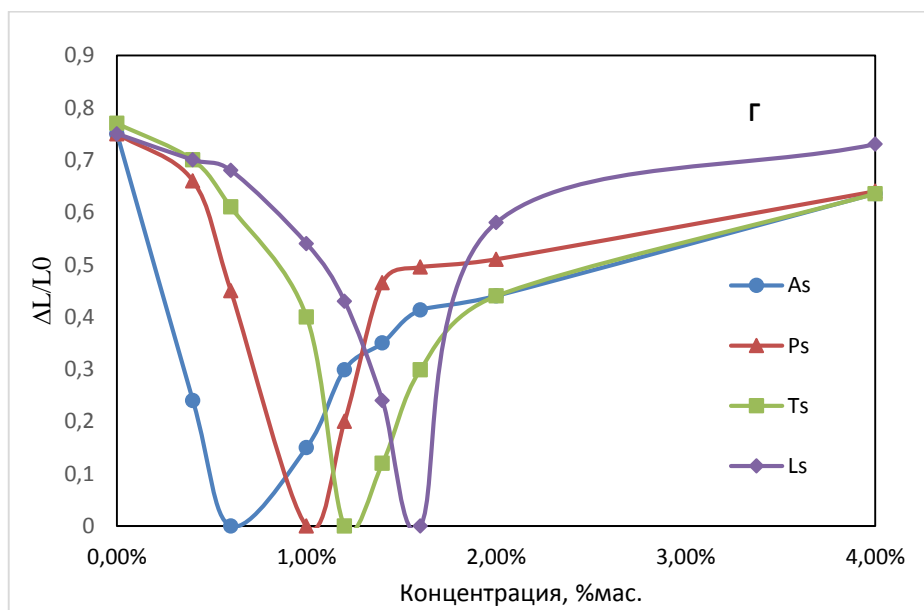
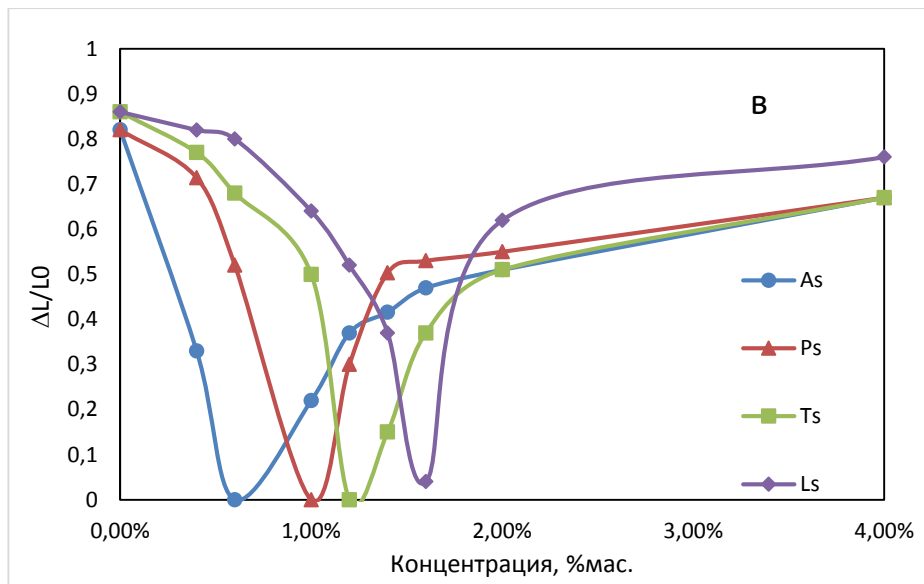
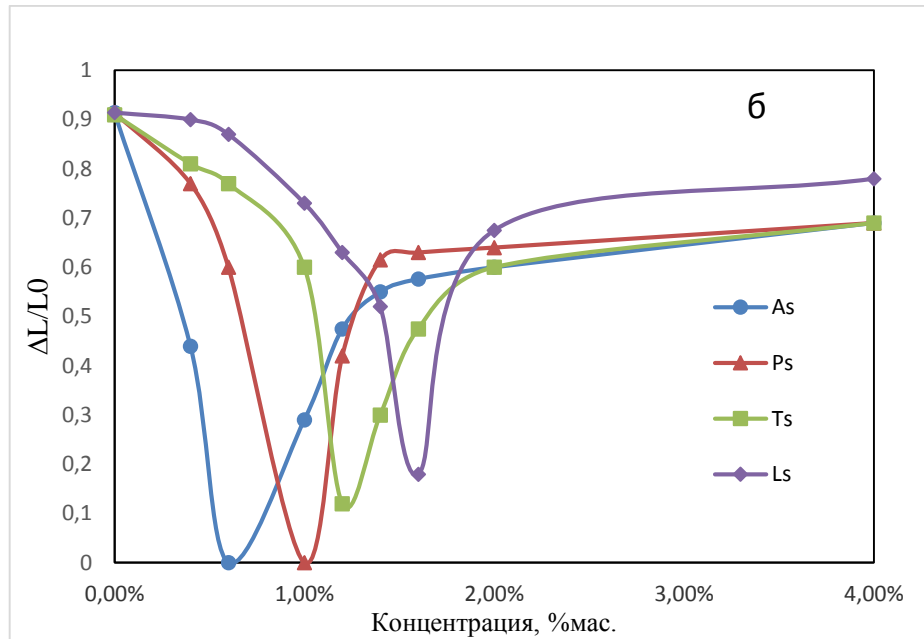
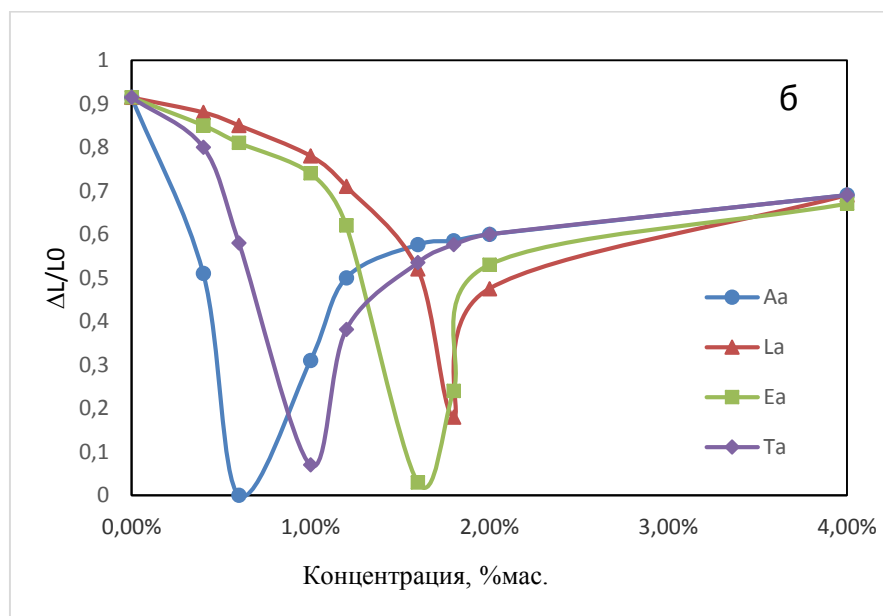
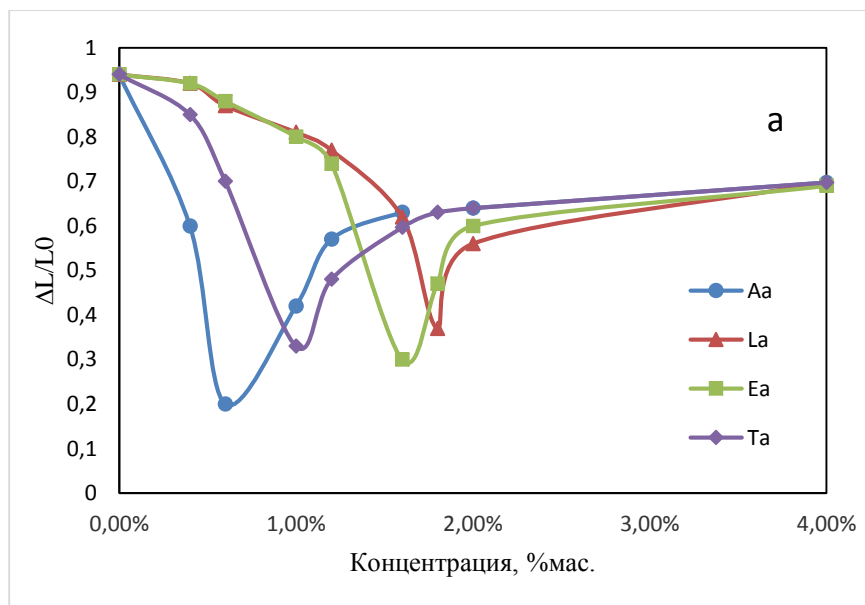


Рисунок 5.15. Остаточная деформация  $\Delta L/L_0$  композитов с  $\text{SiO}_2$  в зависимости от концентрации спустя 15 (а), 30 (б), 90 (в) и 300 (г) секунд после снятия деформации



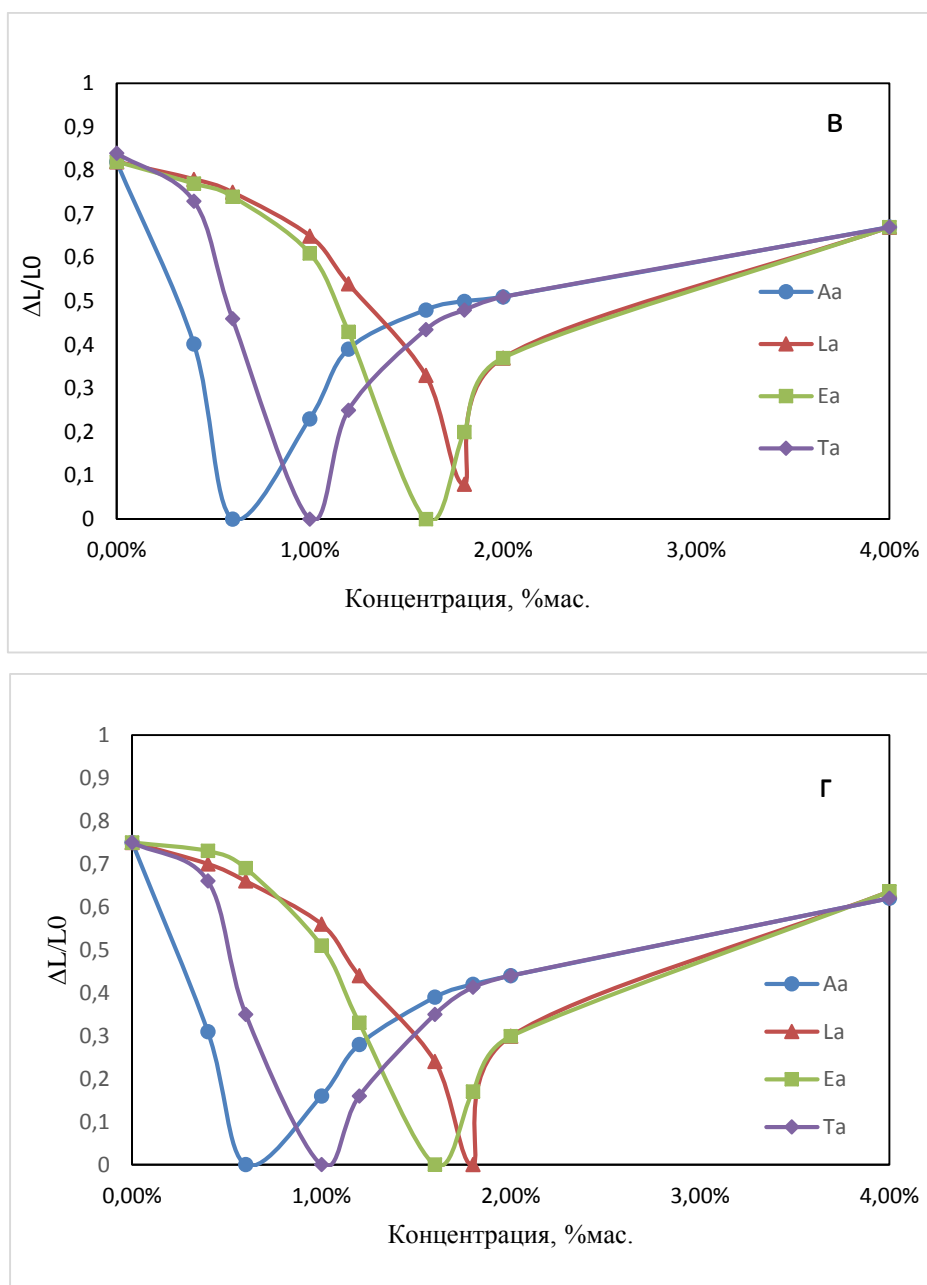


Рисунок 5.16 Остаточная деформация  $\Delta L/L_0$  композитов с  $Al_2O_3$  в зависимости от концентрации спустя 15 (а), 30 (б), 90 (в) и 300 (г) секунд после снятия деформации

Нужно также отметить, что, как и в случае с модулем Юнга, максимальный эффект возникает только при некоторой концентрации, исчезая при ее превышении. Концентрация максимального эффекта и порядок силы взаимодействия смола–частица совпадает с данными модуля Юнга.

Подобное поведение композитов наблюдается и у образцов с  $Al_2O_3$ . Частицы Аа, упрочняют композит быстрее и при меньшей концентрации, чем прочие частицы, а частицы La – медленнее всего и при самой большой концентрации. Интересно отметить, что образцы Еа достигают максимального эффекта быстрее, чем образцы Та, но для этого требуется большая концентрация, что отличает их от прочих исследованных наночастиц.

Кроме этого была прослежена корреляция зависимости энергии активации процесса деформации и самой деформации микровдавливания от концентрации наночастиц [185]. Для замороженных неупругих деформаций скорость извлечения замороженных деформаций  $i$  имеет обратную экспоненциальную температурную зависимость, определяемую формулой:

$$i = i_0 \cdot \exp(-U/RT) \quad (5.2)$$

где  $U$  - энергия активности быстрой стадии процесса восстановления пластической деформации,  $i_0$  – это значение при высоких температурах ( $T \rightarrow \infty$ ), а  $R$  – газовая постоянная. Значения  $i$  при данной температуре были аппроксимированы  $dL/dt$  (в этом случае  $dL$  - небольшое изменение  $L$ ). Найдя наклон зависимости  $\ln(i)$  от  $1/T$  (рисунок 5.17), можно определить энергию активации быстрой стадии восстановления дефекта (пластической деформации).

$$U = R \Delta \ln(i) / \Delta(1/T) \quad (5.3)$$

Энергия активации процесса извлечения замороженного штамма смолы ED-20 без наночастиц составляет  $U = 136$  кДж / моль, а для образца, содержащего 1.6% наночастиц,  $U = 59$  кДж / моль.

Оба значения имеют яркий минимум при концентрации, когда происходит максимальное залечивание деформации и гораздо меньшее изменение энергии активации при других концентрациях (Таблица 5.1) [185]. Как и предполагалось ранее, при такой концентрации происходит изменение структуры полимера. При низких концентрациях дополнительных связей полимер–наночастицы немного, и



полимер относительно легко деформируется. С увеличением концентрации количество упрочненных связей растет, достигая максимума при оптимальной величине. То есть, допированное количество наночастиц может использовать все свободные связи полимера, создавая дополнительную структурную сетку. При дальнейшем увеличении концентрации возникают вынужденные связи между наночастицами (агломерация), которые значительно слабее. Важно отметить, что количество дополнительных связей полимер-наночастицы зависит от активности поверхности наночастиц и меняется в зависимости от метода их синтеза.

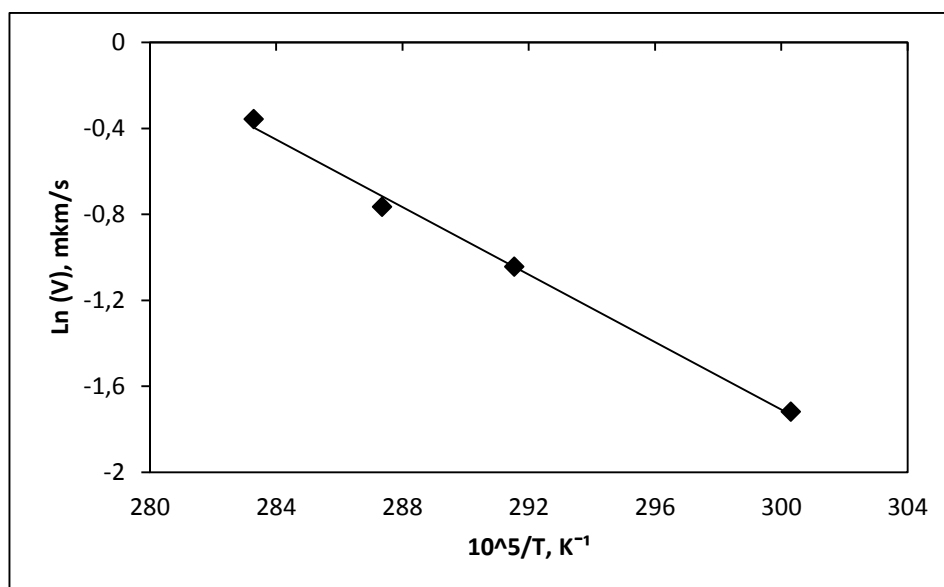


Рисунок 5.17 – Зависимость логарифма скорости восстановления пластической деформации  $\ln(i)$  от обратного значения температуры для ЭД-20 с наночастицами Ts с концентрацией 1.6 % мас.

В рамках модели делокализованных атомов [273] релаксация пластической деформации при нагреве (термостимулировании) объясняется возвратом возбужденных делокализованных атомов в их основное недеформированное состояние [274]. Объемы делокализации атомов для чистого ЭД-20 и состоящего из 1.6 мас.%  $\text{SiO}_2$  [243] составили примерно 97 и 63  $\text{\AA}^3$  соответственно [185].

Таблица 5.1. Энергия активации и микротвердость композита

Концентрация Ts, %мас.	0	0.4	1	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0	4.0
$U$ , kJ/mol	136.0	131.1	124.4	107.8	83.4	59.0	87.1	109.0	88.7
$HV$ , МПа	152.0	166.0	190.0	202.0	220.0	237.0	223.0	207.0	160.0

Из этого можно предположить, что за вязкую деформацию эпоксидных полимеров, отвечает группа атомов в узле сопряжения системы ковалентных связей. Её молекулярный механизм сводится к локальным смещениям (делокализации) мостикового атома кислорода в связи Si-O-Si [274,275]. В зависимости от активности поверхности наночастиц и интенсивности связи групп O-Si или O-Al, которые могут быть определены с помощью ИК спектроскопии, как это было проделано в разделе 3.3, возможна вариация энергии активации композитов с частицами одного химического состава, но разного метода синтеза. Меньший объем делокализации атомов означает, что в данном объеме, где полимер был деформирован, имеется большее количество единиц делокализации т.е. объем флуктуаций больше при любых заданных температурах [185].

Как было установлено, добавление наночастиц уменьшает энергию активации процессов восстановления, это сильно поддерживает пластификационный эффект легирования. Важно также отметить, что  $T_g$  должен уменьшаться с добавлением нанопорошков [1], что также будет способствовать эффекту пластификации. Тем не менее, ожидается, что значительно уменьшенная  $T_g$  увеличит диапазон температур, в течение которого произошел самый высокий уровень восстановления. Это не наблюдалось, поскольку как контрольные, так допированные образцы имеют один и тот же температурный

диапазон 10 °С, при котором происходит их самая высокая деформация. Если бы  $T_g$  допированных образцов были бы значительно ниже, чем у чистой эпоксидной смолы, то это также должно было бы приводить к (почти) полному восстановлению и при температуре 60 °С, но это не так [185].

5.6. Взаимосвязь взаимодействия наночастицы - дисперсионная среда и фрактальной размерности.

Результаты данного раздела опубликованы в работе [210].

На основании результатов глав 3-5 была получена зависимость между интенсивностью взаимодействия частица-смола, определяющая толщину присоединённого слоя и концентрацию максимума модуля Юнга и фрактальной размерностью (рисунок 5.18) [210]. В таблицах 5.2, 5.3 проведено сопоставление между этим параметром и величиной фрактальной размерности. Видно, что нет прямой зависимости между этими параметрами. То есть, максимум взаимодействия между частицами и средой не соответствует максимуму фрактальной размерности. Вероятно, что близкое к идеальному значению фрактальной размерности соответствует наночастицам, которые уже не способны на сильное взаимодействие. Здесь можно провести аналогию с конденсацией молекул на кластер. При достижении кластером формы метастабильного изомера вероятность конденсации на него новых молекул резко падает, так как вакантные места исчезают и начинается рост новых кластеров. Из результатов таблиц 5.2 и 5.3 так же получается, что менее идеальная структура оказывается более активной при взаимодействии с дисперсной средой.

Таблица 5.2. Характеристики наночастиц  $\text{SiO}_2$  [210]

Образец SiO <sub>2</sub>	Ls	Ps	Ts	As
Фрактальная размерность	2.64±0.01	2.25±0.01	2.04-2.18 ±0.01	2.21-2.31 ±0.01
Толщина межфазного слоя в ED-20, δ, нм	2.82	3.03	3.29	3.67

Таблица 5.3. Характеристики наночастиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [210]

Образец Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La	Ea	Ta	Aa
Фрактальная размерность	2.88±0.01	2.91±0.01	2.39-2.52 ±0.01	2.57-2.61 ±0.01
Толщина межфазного слоя в ED-20, δ, нм	0.5	2.54	1.97	2.23

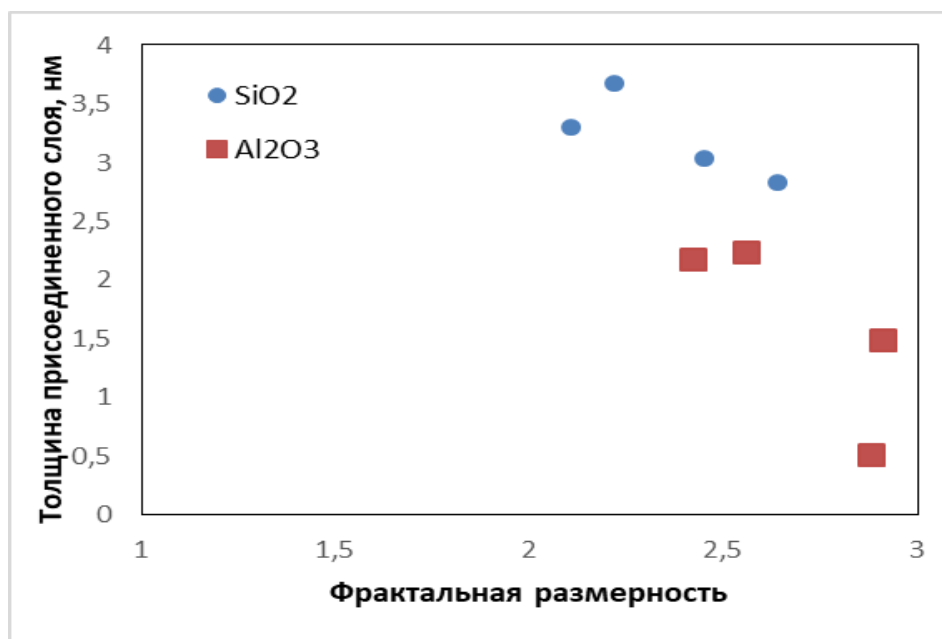


Рисунок 5.18 – Корреляция фрактальной размерности и толщины присоединенного слоя для наносuspензий на основе смолы ЭД-20

## 5.6. Выводы по главе 5

Было показано, что добавка наночастиц в эпоксидную смолу увеличивает их адгезию и модуль Юнга, с максимумами, зависящими от метода синтеза наночастиц. Концентрация максимального увеличения модуля Юнга композита варьируются от 0.5 до 2.0 %мас., для наночастиц, имеющих одинаковый химический состав, фазовую структуру и распределение по размерам.

Исследована кинетика термостимулированной релаксации неупругих деформаций в эпоксидном полимере с наночастицами  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  путем восстановления микровмятин в образцах эпоксидной смолы при повышенных температурах. Для всех образцов максимальное значение релаксации наблюдали при 75 °С; что на 10°С ниже температуры стеклования.

Выявлены изменения концентрации полного залечивания дефекта от 0.5 до 2.0 %мас., и времени залечивания дефекта в диапазоне от 30 до 300 с для для наночастиц, имеющих одинаковый химический состав, фазовую структуру и близкие распределения по размерам.

## **Глава 6. Влияние наночастиц на свойства полимер-жидкокристаллических композитов**

### 6.1. Введение

Применение полимерно-дисперсных жидких кристаллов (ПДЖК) обусловлено возможностью управления их светопропусканием подаваемым на них электрическим полем за счет анизотропии электрических свойств жидких кристаллов (ЖК), распределенных в полимерной матрице [276,277].

Так же, как и в других отраслях знаний, допирование наночастиц, способно влиять на свойства полимеров, ЖК, а также их взаимодействие и рассматривается в качестве одного из основных технологических приемов. Как было показано в работах [87,278–283], эффект допирования зависит от многих параметров: формы, размера, концентрации частиц, их физических свойств, их взаимодействия с жидкими кристаллами (ЖК) и матрицей. Главными факторами оптимизации являются снижение управляющих полей и времени перестроения (отклика) ЖК, а также увеличение контраста ПДЖК между исходным и перестроенным положением ЖК.

Ориентация ЖК на межфазной границе и сила их сцепления с полимером определяют процесс переориентации ЖК. Однако непосредственно капля, содержащая ЖК имеет объемное строение. Молекулы, расположенные вблизи поверхности капли, будут перестраиваться медленнее, чем молекулы ЖК в центральной части капли. На них в большей мере будут влиять силы сцепления ЖК и полимера. Дополнительный фактор в виде наночастиц может изменить подвижность ЖК, но этот эффект зависит от влияния наночастиц на область их диспергирования в капле ЖК [86,87,284].

В работе [281] было показано, что при диспергировании наночастиц в ПДЖК оказывается, что наночастицы в значительной мере располагаются только в полимере, а капли ЖК остаются неизменными. Поэтому влияние наночастиц

на ПДЖК будет определяться вязкими силами на межфазной границе, модифицированной присутствием наночастиц.

В работах Каманиной [86,87,278,279,284] рассмотрены методы, объясняющие вариацию отклика ПДЖК, допированных наночастицами и модифицирования ими межфазной границы. Первый метод относится к допированию ЖК наночастицами, фуллеренами, и т.д. Было показано, что введение межмолекулярного наносенсибилизатора с высоким значением сродства к электрону позволяет формировать межмолекулярный комплекс с переносом заряда в ЖК-среде. Это способствует образованию повышенного дипольного момента, повышенной поляризуемости единицы объема среды, и следовательно, макрополяризации системы в целом, изменению параметра порядка с переходом нематика в квази-сметтик [89,279,285]. В итоге допирование ПДЖК наночастицами ведет к улучшению временных параметров перестроения ЖК.

Второй вариант связан с применением допирования ЖК наночастицами  $WS_2$ , что может способствовать снижению вязкости на межфазной границе ПДЖК. Этот необычный фактор также приводит к ускорению перестроения ЖК-молекул как при включении, так и при выключении управляющего поля.

Целью данной главы было моделирование влияния наночастиц оксида алюминия нескольких размеров на электрооптические свойства ПДЖК за счет изменения мобильности ЖК и объяснение этого эффекта.

Были созданы несколько образцов ПДЖК на основе нематического ЖК 5СВ ([286]), допированного наночастицами. Были исследованы их электрооптические и временные параметры. Для упрощения сбора и анализ данных был разработан специальный программный модуль, что позволило построить модель переориентации ЖК.

## 6.2. Методики приготовления образцов и методы исследований

Образцы для исследований готовились методом полива. В состав смеси входили поливинилацетат (ПВА), нематический ЖК 5СВ (Merck, Германия), наночастицы образца Та. В десятипроцентный раствор ПВА диспергировали 1% масс. добавка наночастиц образца Та. Удельная поверхность частиц составляла 39, 53, 114 м<sup>2</sup>/г. Для диспергирования наночастиц раствор 10 минут обрабатывали в ультразвуковой мешалке YA Xun 9050. После полного испарения растворителя пленку накрывали вторым стеклом с токопроводящим покрытием и помещали на 5 минут в печь, нагретую до 125 °С, а затем охлаждали до комнатной температуры. В результате получался композит на основе полимерной матрицы, в которой равномерно располагались капли ЖК с тангенциальной ориентацией молекул ЖК, изначально рассеивающих падающий на них свет [276].

Схема установки по измерению светопропускания исследуемых образцов представлена на рисунке 6.1.

Схема измерений:

1. генератор импульсов подает с определенной частотой электрическое поле на образец;
2. лазер подает на образец пучок света с  $\lambda=658$  нм, который далее, попадает на спектрофотометр;
3. двухканальный осциллограф записывает одновременно электрический импульс и сигнал приходящий на спектрофотометр.

Были экспериментально получены:

- критическая величина поля, когда начиналась переориентация ЖК (напряжение, соответствующее 10% максимального светопропускания);
- величина поля насыщения, при котором переориентация ЖК была практически завершена (напряжение, соответствующее 90% максимального светопропускания);



- времена включения (светопропускание равно 10% от максимума) и выключения (светопропускание равно 90% от максимума);
- время отклика образца на электрический импульс, которое состоит из времени включения и выключения.

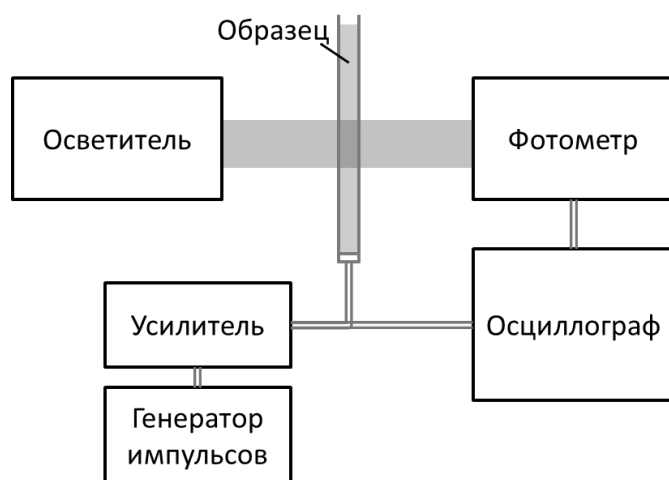


Рисунок 6.1 – Схема электрооптической установки.

Пример сигнала светопропускания ПДЖК на управляющее поле оказан на рисунке 6.2.

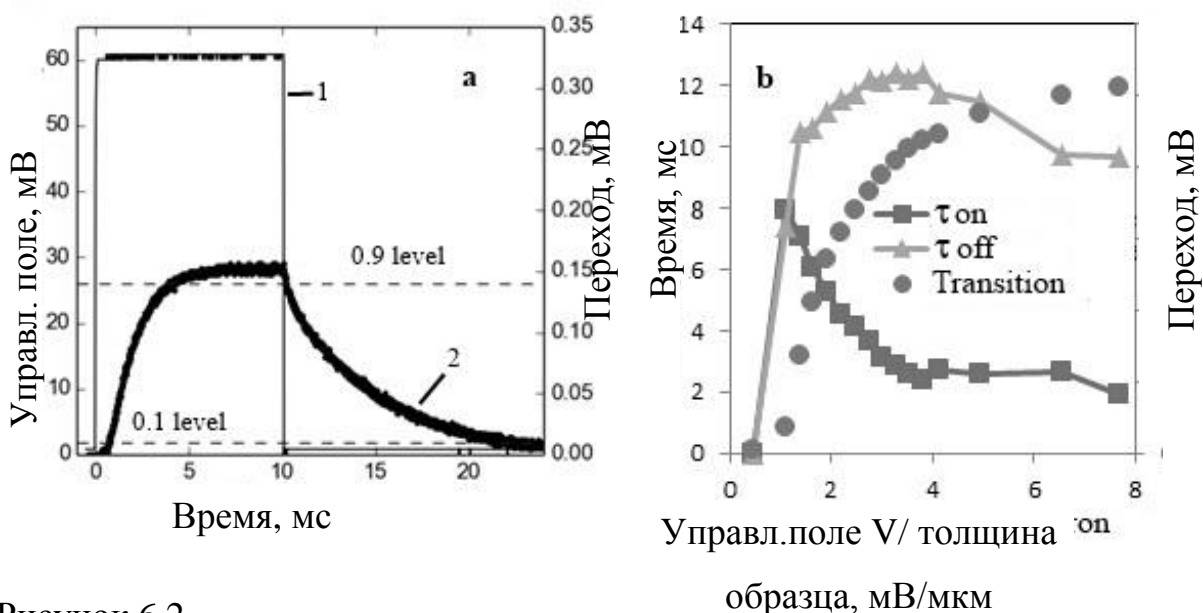


Рисунок 6.2 –

а) Пример измеряемого сигнала с указанием границ определения времени включения и выключения. 1 – Управляющее поле, 2 – Величина пропускания

б) Зависимости времени перестроения при включении поля, при выключении поля и величина светопропускания от напряженности поля. ПДЖК допирован наночастицами образца Ts39

Предварительные исследования коэффициента преломления (рисунок 6.3) показывают, что допирование в ПДЖК разных видов наночастиц, в том числе наночастиц образца Аа увеличивает коэффициент преломления ПДЖК, и приводит к лучшему согласованию коэффициента преломления полимера и коэффициента рефракции обыкновенного луча ЖК, улучшая светопропускание образцов, в том числе в присутствии электрического поля.

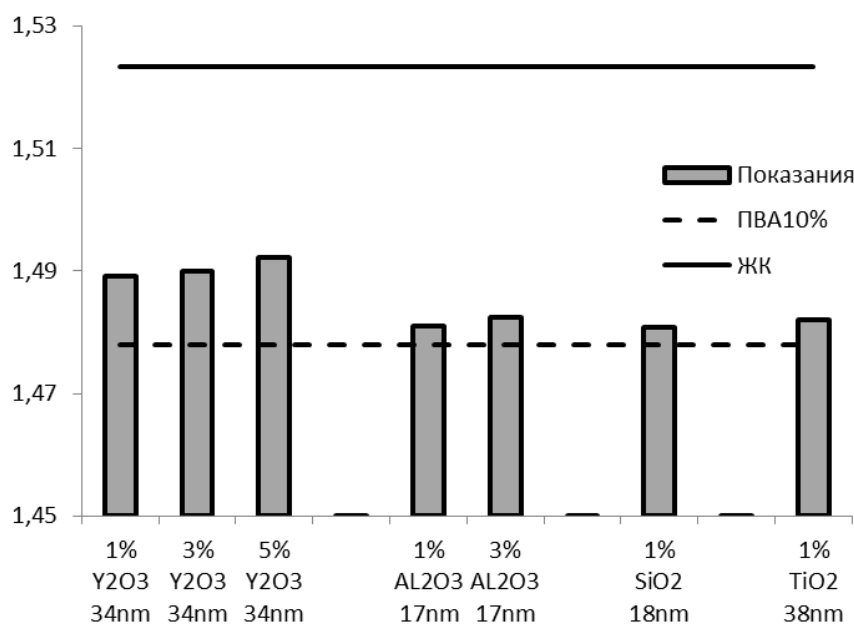


Рисунок 6.3 – Изменение коэффициента преломления композита при варировании концентрации наночастиц

### 6.3. Модель анализа сигналов при переориентации молекул ЖК

Для анализа механизма переориентации молекул ЖК необходимо установить баланс сил, которые на них действуют. Так при подаче управляющего поля, перестроение ЖК зависит от баланса электрических сил,

(поворот молекул ЖК вдоль поля) и сил связи между молекулами полимера и ЖК (сохранение исходного положения). При снятии управляющего поля, баланс сил нарушается и молекулы ЖК возвращаются в исходное положение. Дополнительно, нужно помнить, что капли с ЖК имеют некоторый объем и молекулы ЖК, удаленные от межфазной границы, имеют меньшее сцепление с полимером, чем молекулы ЖК, расположенные около границы. То есть, часть молекул ЖК будет перестраиваться быстрее при включении, а другая часть при выключении управляющего поля.

Для учета этих факторов была разработана двухпроцессная модель, причём каждый из процессов описывался экспоненциальным уравнением.

1) перестроение приповерхностных слоёв капли ЖК (сильная связь с полимером) (рисунок 6.6  $E_{rs}$  и рисунок 6.5  $E_{fs}$ );

2) перестроение внутренней области капли (слабая связь с полимером) (рисунок 6.6  $E_{rv}$  и рисунок 6.5  $E_{fv}$ ).

Здесь и далее в главе индекс r означает включение поля (rise),

индекс f означает выключение поля (fall),

индекс s означает поверхностная часть капли (surface),

индекс v означает объемная часть капли (volume).

Таким образом,  $E_{rs}$  означает величину сигнала от поверхностной части капли ЖК при включении управляющего поля.

Обработка экспериментальных данных и расчет коэффициентов в показателях экспонент был выполнен в среде разработки Python библиотеки SciPy. Процессы при выключении  $V_{fall}(T)$  и включении поля  $V_{rise}(T)$  выглядят следующим образом:

$$V_{fall} = E_{fs} + E_{fv} = A_s e^{G_{fs}(T+W_s)} + A_v e^{G_{fv}(T+W_v)}, \quad (6.12)$$

$$V_{rise} = V_0 - E_{rs} - E_{rv} = V_0 - A_s e^{G_{rs}(T+W_s)} - A_v e^{G_{rv}(T+W_v)}. \quad (6.13)$$

При анализе аппроксимации сигнала (рисунок 6.4), становится понятно, что один из членов уравнений (6.12) и (6.13) доминирует в начале перестроения (Erv или Efs), а другой – с некоторой задержкой (Ers или Efv), что может быть интерпретировано как последовательные этапы переориентации ЖК, физический смысл которых был описан выше.

Показатели спада и роста светопропускания можно определить, как  $G_f = 1/\tau_{on}$ ,  $G_r = 1/\tau_{off}$ . Используя известные значения для  $\tau_{on}$   $\tau_{off}$  [276],

$$\tau_{off} = \frac{\gamma_1 a^2}{k_{33}(l^2 - 1)}, \quad \tau_{on} = \frac{\gamma_1}{\Delta \varepsilon E^2 + k_{33}(l^2 - 1)/a^2}, \quad (6.14)$$

получаем показатели спада и роста сигнала, и можем интерпретировать их части как значения первой и второй частей показателя экспоненты (6.12) и (6.13). Их также можно интерпретировать как моды перестроения внешней и внутренней части капли ЖК:

$$G_r = \Delta \varepsilon E^2 / \gamma_1 + k_{33}(l^2 - 1) / \gamma_1 a^2 \rightarrow G_{rs} + G_{rv}, \quad (6.15)$$

$$G_f = k_{33}(l^2 - 1) / \gamma_1 a^2 + 0 \rightarrow G_{fv} + G_{fs}. \quad (6.16)$$

Здесь  $k_{33}$  – коэффициент упругости,  $l$  – отношение полуосей капсулы,  $\Delta \varepsilon$  – диэлектрическая анизотропия ЖК,  $a$  – большая полуось капсулы,  $\gamma_1$  – коэффициент вращательной вязкости ЖК [276].

Разделение показателей этих экспонент на две моды является сложной задачей, которая связана с анализом изменения кинетики процесса переориентации ЖК в разных областях капли. В упрощенном виде можно сделать следующие заключения.

При включении управляющего поля (рост светопропускания) можно выделить две области с разными скоростями перестроения:

1) соответствует перестроению приповерхностных слоёв ЖК, которые взаимодействуют с полимером. Предполагается, что показатель экспоненты будет квадратично расти при росте управляющего поля;

2) соответствует перестроению молекул ЖК внутри капли. Показатель экспоненты будет почти постоянным.

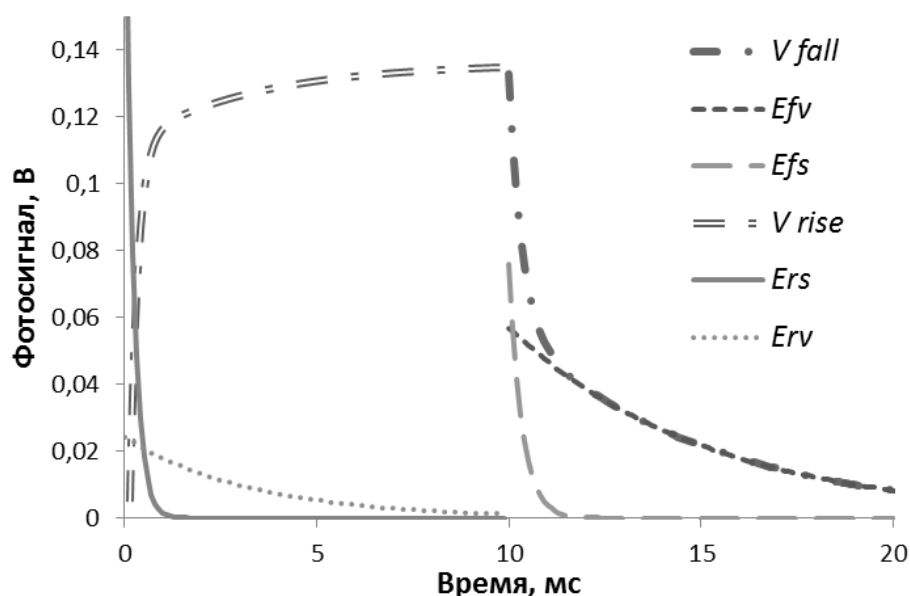


Рисунок 6.4 – Моделирование сигнала зависимостями (6.12) и (6.13)

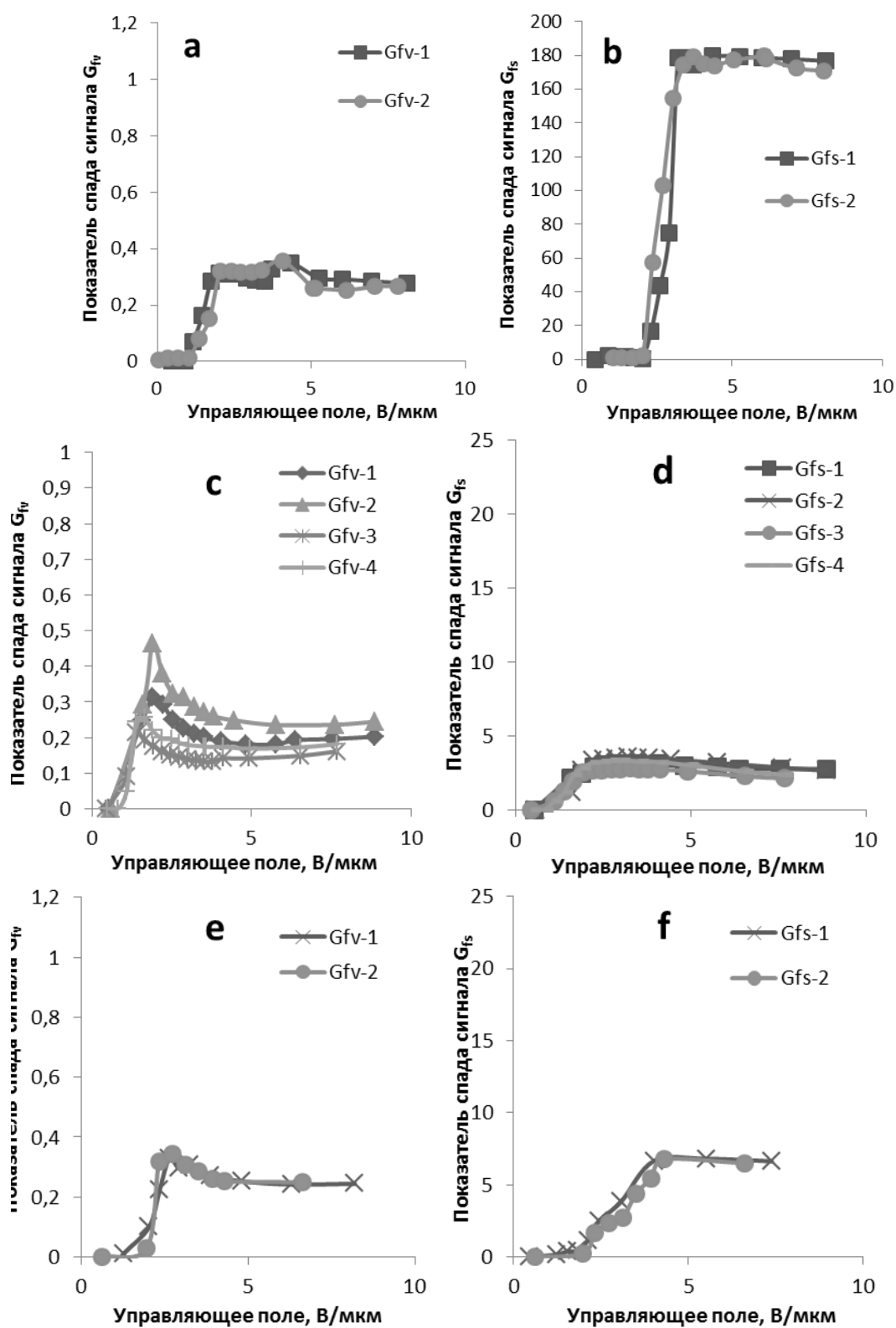
При выключении управляющего поля оба процесса будут иметь постоянный показатель экспоненты. Амплитуды показателей перестроения (при спаде и росте) должны быть сравнимы по величине, иначе какая-то часть капли не будет перестраиваться, и общий уровень светопропускания будет далёк от 100%.

Представленная модель (6.12) и (6.13) и методика обработки легли в основу анализа экспериментально полученных данных, представленных ниже и опубликованных в работе [287].

#### 6.4. Анализ перестроения ЖК при выключении управляющего поля

На рисунке 6.5 представлены зависимости показателей двух мод снижения светопропускания  $G_{fv}$  и  $G_{fs}$  (6.12) от величины управляющего поля, для образцов, с наночастицами Аа и контрольного образца. На каждом графике приведены

результаты для нескольких образцов содержащих частицы Аа одинакового размера (1-4).



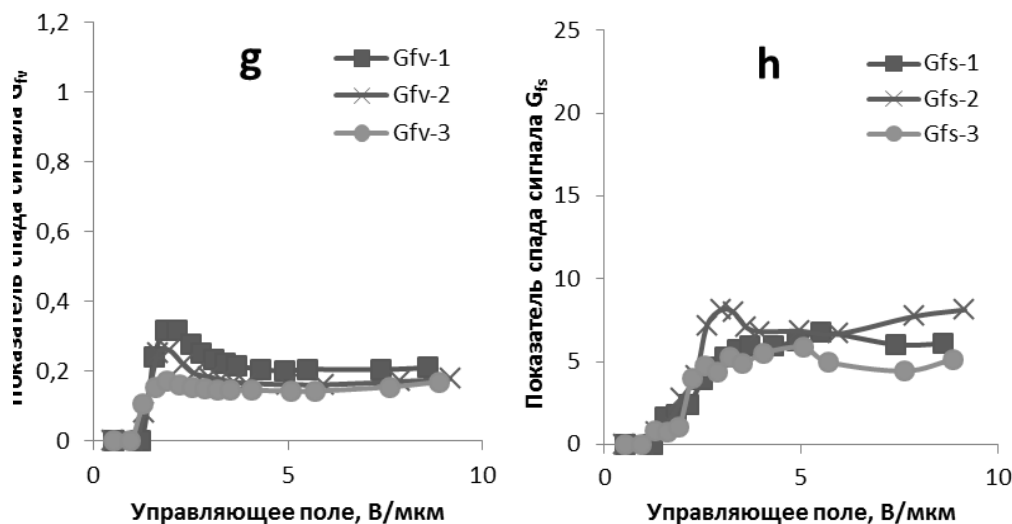


Рисунок 6.5 – Показатели спада сигнала  $G_{fv}$  (a, c, e, g) и  $G_{fs}$  (b, d, f, h). Без добавок – (a, b), с Аа39 – (c, d), с Аа53 – (e, f), с Аа114 – (g, h)

Из рисунков следует, что показатели экспоненты при выключенном управляющем поле у всех образцов практически не зависят от величины поля, начиная с величины поля 2.5 – 3 В/мкм. По-видимому, при этой напряженности поля значительная часть ЖК в капле уже успевает перестроиться.

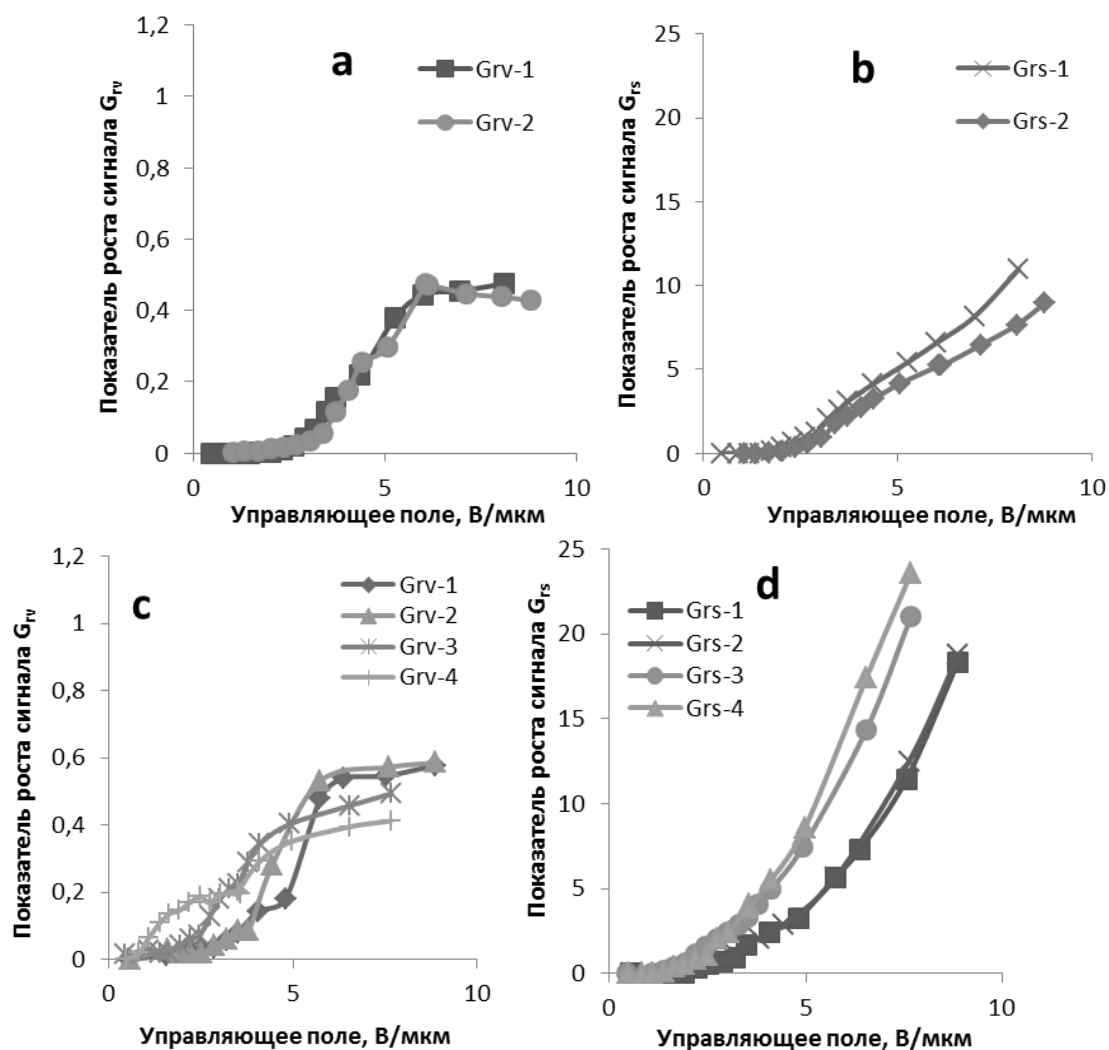
Интересно, что медленный процесс имеет примерно одну скорость (показатель  $G_{fv}$  примерно равен 0.25–0.3) как для контрольного образца, так и для всех образцов, допированных наночастицами. По-видимому, его величина, отражает процесс перестроения удаленной от наночастиц части капли (объемная область). То есть, добавка наночастиц в ПДЖК незначительно сказывается на этой области перестроения ЖК после выключения электрического поля.

Поверхностная мода имеет заметные различия при сравнении эффекта использованных наночастиц. Максимум показателя экспоненты при выключении управляющего поля у чистого ПЖКП равен примерно 180. Такая большая величина не дает напрямую сравнить его с объемной модой почти при всех значениях управляющего поля. При допировании ПДЖК, показатель спада выходит на плато около величины 2.5–3.5 для Та39, 6–8 для Та53 и 5–7 для Та114. Таким образом видно, что как и в [284] наночастицы снижают силу

сцепления ЖК с полимером, увеличивая тем самым скорость перестроения ЖК поверхностной моды при выключении управляющего поля. Очевидно, что это связано с локализацией наночастиц у поверхности капли и изменением силы сцепления ЖК с полимером, аналогично эффекту Пикеринга, когда присутствие наночастиц у межфазной границы изменяет силу адгезии между основными фазами в дисперсии.

### 6.5. Анализ перестроения ЖК при включении управляющего поля

На рисунке 6.6 представлены результаты, показывающие значения показателей двух мод роста светопропускания:  $G_{rv}$  и  $G_{rs}$  (6.13) при включении управляющего поля.





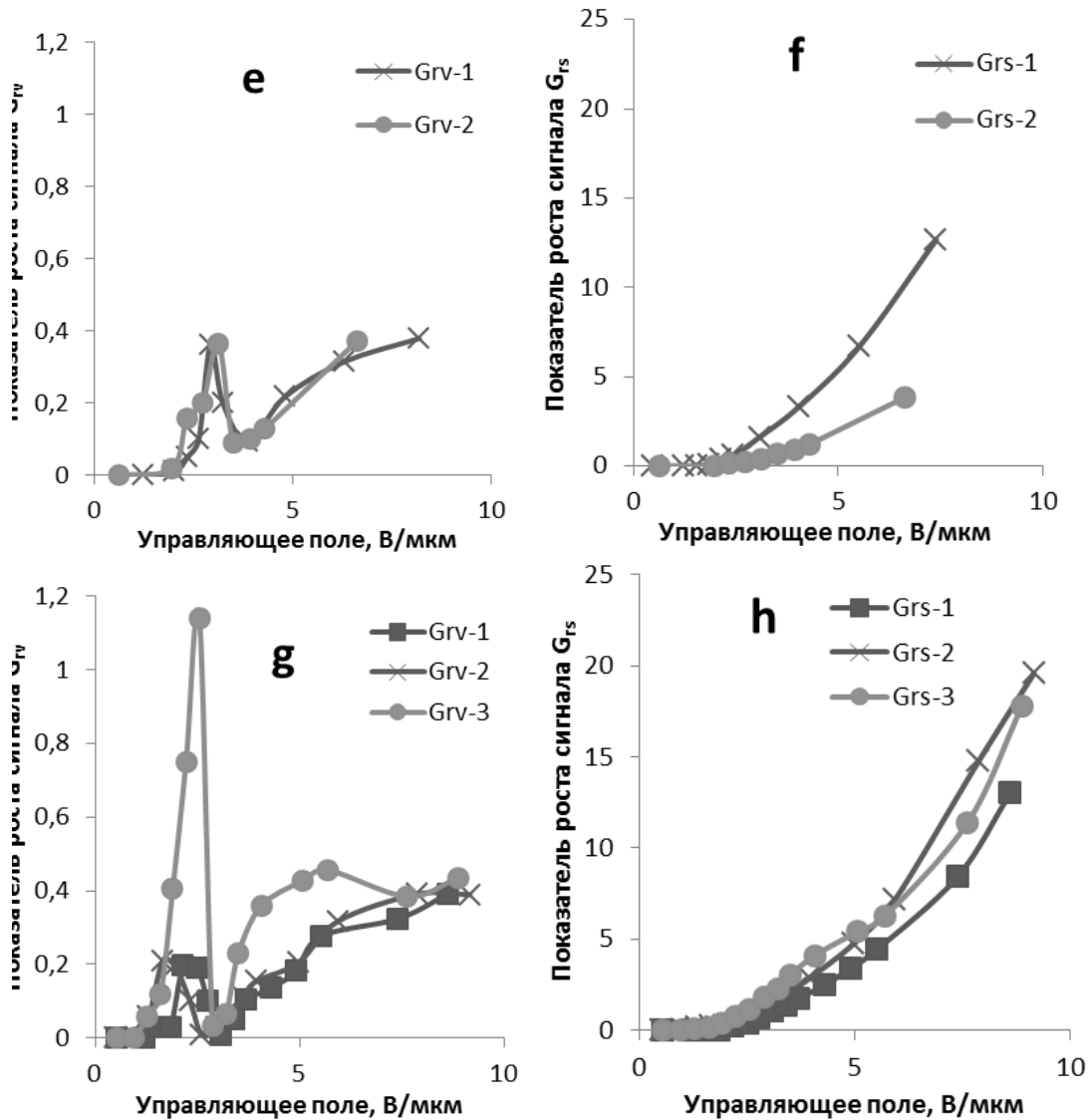


Рисунок 6.6 – Показатели роста сигнала Grv (a, c, e, g) и Grs (b, d, f, h). Без добавок – (a, b), с Aa39 – (c, d), с Aa53 – (e, f), с Aa114 – (g, h)

Из графиков видно, что Grs пропорционален квадрату величины управляющего поля [277] как в контрольных образцах, так и при их допировании. Аппроксимация экспериментальных данных показывает, что коэффициент пропорциональности между  $G_{rs}$  и  $E^2$  имеет почти постоянное значение, равное: 0.081 для недопированных образцов, 0.32 для образцов с наночастицами Ta39, 0.28 для образцов с наночастицами Ta53, 0.22 для образцов с наночастицами Ta114. То есть, показатели роста для образцов с наночастицами варьируются примерно в 1.5 раза, и примерно в 3-4 раза выше, чем для образцов без наночастиц. Это также может объясняться ослаблением адгезии между ЖК и

полимером, как было отмечено в предыдущем пункте. Другим объяснением, может быть, формирование наночастицами дополнительного поля в приповерхностной области, которое дополнительно стимулирует перестроение ЖК.

Что касается показателя роста сигнала в объемной части капли  $G_{rv}$ , то, как видно, он имеет одинаковое поведение при допировании в ПДЖК разных наночастиц. Показатель роста сигнала в объемной части капли  $G_{rv}$  выходит на насыщение показателя роста до 0.4 (рисунок 6.6) у всех образцов. То есть, в объемной части капли процесс перестроения происходит приблизительно с одинаковой скоростью и практически не зависит от допированных частиц.

#### 6.6. Анализ параметров ПДЖК

Из формул (6.15) и (6.16) видно, что показатель роста при включении управляющего поля можно разделить на две части.

Быстрый процесс при включении, который показывает квадратичную зависимость светопропускания от величины управляющего поля (рисунок 6.6 (b, d, f, h)). Показатель роста здесь определяется отношением диэлектрической анизотропии  $\Delta\epsilon$  и коэффициента вращательной вязкости  $\gamma_1$ .

Объемный процесс перестроения при включении управляющего поля не имеет прямой зависимости от его величины. Однако существует косвенная зависимость: процесс перестроения зависит от отношения полуосей капсулы ЖК  $l^2$ , которое может меняться как при изменении величины управляющего поля, так и при вариации свойств наночастиц [281].

При рассмотрении перестроения ЖК в процессе выключения поля видно, что приповерхностный процесс происходит значительно быстрее  $G_{fs} > 6$  (для чистого ПДЖК  $G_{fs} > 175$ ) по сравнению с объёмным процессом ( $G_{fv}$  около 0.3). То есть, он физически не может быть выделен на фоне объемного. Поэтому формула для времени спада может содержать только параметр  $G_f$  объемного процесса.

В таблице 6.1 приведены показатели экспоненты сигналов при включении и выключении управляющего поля, полученные из зависимостей рисунков 6.5 и 6.6.

Таблица 6.1 – Показатели экспонент областей ПДЖК

Тип наночастиц	$Gf_1$	$Gf_2$	$Gr_1$	$Gr_2 (\Delta\varepsilon / \gamma_1)$
-	0.31	178	0.45	0.081
Ta39	0.23	3.2	0.48	0.32
Ta53	0.22	6.3	0.3	0.28
Ta114	0.19	7.1	0.34	0.22

Интересная взаимосвязь прослеживается между снижением скорости спада  $G_{fs}$  в области приповерхностного перестроения и увеличением коэффициента квадратичного роста показателя  $G_{rs}$ . Она указывает на уменьшение адгезии между ЖК и полимером, вызванное наночастицами.

Таким образом, использованная двух-экспоненциальная модель перестроения ЖК позволяет с хорошей точностью аппроксимировать экспериментальные данные, хотя ее элементы (например, показатели спада двух экспонент) могут различаться на порядок. Благодаря этой модели удалось различить две моды процесса перестроения ЖК, и связать поведение каждой моды с наличием допированных наночастиц.

## 6.7. Выводы по главе 6

Разработана двухпроцессная модель перестроения нематических жидких кристаллов в виде суммы двух экспонент, относящихся к поверхностной и объемной частям капель ПДЖК, и создан программный модуль для обработки получаемых данных.

Показано, что при включении управляющего поля показатель экспоненты перестроения ЖК у поверхности капли с наночастицами вырастает в 4-5 раз, но в объемной области перестроение не меняется. В процессе релаксации поверхностная область капли с частицами перестраивается медленнее на два порядка, чем без наночастиц, а их влияние на перестроение объемной области капли оказывается незначительно.

## 7. Заключение

В диссертации выполнены комплексные фундаментальные исследования возможности изменения структуры наноразмерных частиц путем изменения метода их синтеза. Получены данные о физико-химических свойствах наночастиц и проведен сравнительный анализ их влияния на свойства различных материалов и сред в зависимости от метода их синтеза.

Начиная с вариации условий процесса синтеза, становится понятным, что наночастицы не могут считаться идентичным объектом исследования и практического использования только на основе химической формулы. Режимы формирования кластеров и далее наночастиц, оказываются критическими для их поверхностной структуры, отображаемой целым рядом современных методов анализа, в частности ИК- и УФ- спектроскопии, использованных в данной работе. Как было показано, вариативность поверхностной структуры (ЛКЦ, основные центры, БКЦ) оказывает значительное влияние на результаты практического применения наночастиц, не смотря на близкую дисперсность и фазовую структуру частиц. Непосредственный эффект структуры поверхности может быть установлен посредством величины фрактальной размерности. Она является наглядным отображением особенностей расположения зарядов на поверхности наночастиц и их возможной конфигурации.

Использование модели межфазного слоя позволяет математически описать интегральный эффект сложной поверхностной структуры. Интенсивность взаимодействия наночастица– дисперсионная среда может быть определена через несколько доступных параметров. В случае реологии наножидкостей и упрочнении полимеров – это толщина межфазного слоя и дзета потенциал частиц.

Проведенное исследование позволяет выявить различие наночастиц по некоторым доступным параметрам и прогнозировать результаты технологических процессов с использованием нанообъектов. Для контроля качества как при серийном производстве, так и при разработке технологических

процессов оказывается необходимо учитывать метод синтеза наночастиц, а также контролировать распределение частиц по размерам и величину их фрактальной размерности.

По результатам диссертационной работы можно сделать следующие выводы:

1. Разработана физико-математическая модель, учитывающая взаимодействие наночастица – дисперсионная среда, и позволяющая описать экспериментальное изменение вязкости Ньютонских наножидкостей в несколько раз, при сохранении химического состава, размера и фазы наночастиц. В уравнение Бэтчелора введен дополнительный член, описывающий это взаимодействие, который становится незначительным при увеличении размеров частиц до 1 мкм.

2. Получена корреляция между величиной  $\xi$ -потенциала наножидкости в диапазоне от -40 до 20 мВ и толщиной присоединенного слоя как параметра интенсивности взаимодействия наночастица-дисперсионная среда. Разработана методика предсказания вязкости наножидкости на основе измерения  $\xi$ -потенциала и использования модифицированного уравнения Бэтчелора.

3. Было показано, что максимальное увеличение модуля Юнга полимерного композита происходит при концентрациях от 0.5 до 2.0 % масс. для наночастиц, имеющих одинаковый химический состав, фазовую структуру и распределение частиц по размерам. Кинетика термостимулированной релаксации неупругих деформаций также выявила изменения концентрации полного залечивания дефекта от 0.5 до 2.0 % масс., и времени залечивания дефекта в диапазоне от 30 до 300 с при использовании частиц различных методов синтеза.

4. Разработана двухпроцессная модель перестроения нематических жидких кристаллов в виде суммы двух экспонент, относящихся к поверхностной и

объемной частям капель ПДЖК и на этой основе создан программный модуль для обработки получаемых данных.

Показано, что при перестроении ЖК в поверхностной области капли показатель экспоненты образцов с наночастицами вырастает в 4-5 раз, а при релаксации снижается в 15 раз, по сравнению с контрольными образцами. В то же время перестроение ЖК в объемной части капли не меняется в обоих случаях при введении частиц.

5. Выявлены отличия в силе Льюисовских и Бренстедовских кислотных и основных центров для наноразмерных  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ , имеющих одинаковый химический состав, фазовую структуру и распределение частиц по размерам, в частности:

- изменения сдвига частоты ОН валентных колебаний Si–ОН от 87 до 79  $\text{см}^{-1}$  при адсорбции СО;

- изменения частот ЛКЦ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в диапазонах 1447-1455  $\text{см}^{-1}$ , 1604-1622  $\text{см}^{-1}$  при адсорбции пиридина;

- изменения частот БОЦ  $\text{SiO}_2$  в диапазонах 810-930  $\text{см}^{-1}$  при адсорбции СО.

6. На основе проведенного анализа выполнено ранжирование наночастиц с точки зрения их воздействия на дисперсионную среду. Наиболее сильное воздействие ожидалось, и полностью подтвердилось, для частиц, полученных пирогенным методом и далее плазменно-дуговым, испарением материала электронным пучком, электровзрывом и жидкофазными методами.

7. Показано, что фрактальная размерность может быть использована как параметр идентификации наночастиц, максимум воздействия соответствует 2.25 для  $\text{SiO}_2$  и 2.6 для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Показано, что величина фрактальной размерности увеличивается на 10% при росте величины удельной поверхности для  $\text{SiO}_2$  с 50 до 150  $\text{м}^2/\text{г}$  (полученного испарением пучком электронов), и с 90 до 380  $\text{м}^2/\text{г}$  (полученного пирогенным методом). Варьирование метода синтеза приводит к изменению величины фрактальной размерности до 30%.

## Список литературы

1. Syzrantsev V. V, Zavyalov A., Bardakhanov S. The role of associated liquid layer at nanoparticles and its influence on nanofluids viscosity // *Int. J. Heat Mass Transf.* Elsevier Ltd, 2014. Т. 72. С. 501–506.
2. Bardakhanov S.P. и др. Surface functionality features of nanosized silica obtained by electron beam evaporation at ambient pressure // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2010. № 241695. С. 5.
3. Шека Е.Ф., Хаврюченко В.Д., Маркичев И.В. Технологический полиморфизм дисперсных аморфных кремнеземов: неупругое рассеяние нейтронов и компьютерное моделирование // *Успехи химии.* 1995. Т. 64, № 5. С. 419–444.
4. Заводинский В.Г. Компьютерное моделирование наночастиц и наносистем. Хабаровск: Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, 2012. 137 с.
5. Ген М.Я., Петров Ю.И. Дисперсные конденсаты металлического пара // *Успехи химии.* 1969. Т. 38, № 12. С. 2249–2278.
6. Петров Ю.И. Физика малых частиц. Наука. М., 1982. 360 с.
7. Хаврюченко В.Д., Шека Е.Ф. Вычислительное моделирование аморфного кремнезема. 2. Моделирование исходных структур. *Аэросил.* // *Журн. структ. химии.* 1994. Т. 35, № 3. С. 16.



8. Morterra, C., Bolis, V., Magnacca G. IR spectroscopic and microcalorimetric characterization of Lewis acid sites on (transition phase) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using adsorbed CO // *Langmuir*. 1994. Т. 10. С. 1812.
9. Lamberov, A.A., Romanova, R.G., Shmelev, I.G., Sopin V.F. Effect of acid modification on the structure and catalytic activity of aluminum oxide // *Russ. J. Appl. Chem.* 2002. Т. 75. С. 396–401.
10. Паукштис Е.А. ИК спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск, 1992.
11. Абзаев Ю.А., Сызранцев В.В., Бардаханов С.П. Моделирование структурного состояния аморфных фаз наноразмерного SiO<sub>2</sub> разных методов синтеза // *Физика твердого тела*. 2017. Т. 59, № 9. С. 1850–1854.
12. Абзаев Ю.А., Сызранцев В.В., Бардаханов С.П. Моделирование структурного состояния аморфных фаз наноразмерного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> разных методов синтеза // *Известия вузов. Физика*. 2017. Т. 60, № 3. С. 129–135.
13. Fried E., Gurtin M.E. A Unified Treatment of Evolving Interfaces Accounting for Small Deformations and Atomic Transport with Emphasis on Grain-Boundaries and Epitaxy // *Advances in Applied Mechanics*. v. 40 / под ред. Aref H., van der Giessen E. San Diego, CA, U.S.A.: Academic Press, 2004. С. 1–177.
14. Чукин, Г.Д., Смирнов Б.В., Малевич В.И. Формирование структуры

аморфного алюмосиликатного катализатора и его кислотные центры Льюиса // Кинетика и катализ. 1988. Т. 29, № 3 ч.2. С. 609–615.

15. Киселев, В.Ф. Поверхностные явления в полупроводниках и диэлектриках. Москва: Наука, 1970.
16. Чепкасов, И.В., Гафнер, Ю.Я., Гафнер С.Л. Влияние скорости охлаждения и конечной температуры на структуру и форму нанокластеров меди синтезированных из газовой фазы // Письма о материалах. 2011. № 1. С. 107–109.
17. Смирнов Б.М. Физика фрактальных кластеров. Наука. Москва, 1991. 136 с.
18. Суздаев И.П. Физикохимия нанокластеров. Ком.Книга. Москва, 2006. 592 с.
19. Fried E., Gurtin M.E. A Unified Treatment of Evolving Interfaces Accounting for Small Deformations and Atomic Transport with Emphasis on Grain-Boundaries and Epitaxy // Advances in Applied Mechanics. Academic P. San Diego, U.S.A., 2004. Т. 40. С. 1–177.
20. Tolman R.C. The effect of droplet size on surface tension // J. Chem. Phys. 1949. Т. 17. С. 333–337.
21. Vollath D., Fischer F.D., Holec D. Surface energy of nanoparticles – influence of particle size and structure // Beilstein J. Nanotechnol. 2018. Т. 9. С. 2265–

- 2276.
22. Castro T. и др. Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters // *Phys. Rev. B*. 1990. Т. 42. С. 8548–8556.
  23. Eckert J. и др. Melting behavior of nanocrystalline aluminum powders. // *Nanostruct. Mater.* 1993. Т. 2. С. 407–413.
  24. Coombes C.J. The melting of small particles of lead and indium // *J. Phys. F Met. Phys.* 1972. Т. 2. С. 441–449.
  25. Ouyang G., Tan X., Yang G. Thermodynamic model of the surface energy of nanocrystals // *Phys. Rev. B*. 2006. Т. 74. С. 195408.
  26. Qi W., Wang M. Size effect on the cohesive energy of nanoparticle // *J. Mater. Sci. Lett.* 2002. Т. 21. С. 1743–1745.
  27. Shandiz M., Safaei A. Melting entropy and enthalpy of metallic nanoparticles. // *Mater. Lett.* 2008. Т. 62. С. 3954–3956.
  28. Safaei A., Shandiz M. Size-dependent thermal stability and the smallest nanocrystal // *Phys. E (Amsterdam, Neth.)*. 2009. Т. 41. С. 359–364.
  29. Jiang Q., Shi F.G. Entropy for solid–liquid transition in nanocrystals // *Mater. Lett.* 1998. Т. 17. С. 79–82.
  30. Nomoev A.V. и др. Special aspects of the thermodynamics of formation and polarisation of Ag/Si nanoparticles // *Chem. Phys. Lett.* 2019. Т. 720.

31. Yumozhapova N. и др. Formation of metal/semiconductor Cu-Si composite nanostructures // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2019. Т. 240, № 10. С. 2497–2504.
32. Syzrantsev V. и др. Features of Surface Structures of Alumina and Titanium Dioxide Nanoparticles Produced Using Different Synthesis Methods // *J. Nanomater.* 2018. Т. 2018.
33. Chen H., Ding Y., Tan C. Rheological behaviour of nanofluids // *New J Phys.* 2007. Т. 9. С. 367.
34. Rueda M.M. и др. Rheology and applications of highly filled polymers: A review of current understanding // *Prog. Polym. Sci.* 2017. Т. 66. С. 22–53.
35. Bailey E.J., Winey K.I. Dynamics of polymer segments, polymer chains, and nanoparticles in polymer nanocomposite melts: A review // *Prog. Polym. Sci.* 2020. Т. 105. С. 101242.
36. Liang J. Reinforcement and quantitative description of inorganic particulate-filled polymer composites // *Compos. Part B.* 2013. Т. 51. С. 224–232.
37. Mohandesi A. и др. Effect of temperature and particle weight fraction on mechanical and micromechanical properties of sand-polyethylene terephthalate composites: a laboratory and discrete element method study // *Compos. Part B.* 2011. Т. 42. С. 1461–1467.
38. Takahashi S. и др. Dielectric and thermal properties of isotactic polypropylene/hexagonal boron nitride composites for high-frequency

- applications // *J Alloy. Compd.* 2014. Т. 615. С. 141–145.
39. Tanaka T., Kozako M., Okamoto K. Toward high thermal conductivity nanomicro epoxy composites with sufficient endurance voltage // *J Int Counc Electr Eng.* 2012. Т. 2. С. 90–98.
  40. Bikiaris D. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers? Part II: an overview on thermal decomposition of polycondensation polymers // *Thermochim Acta.* 2011. Т. 523. С. 25–45.
  41. Peinado F. и др. Open-grade wearing course of asphalt mixture containing ferrite for use as ferromagnetic pavement // *Compos. Part B.* 2014. Т. 57. С. 262–268.
  42. Hunyek A., Sirisathitkul C. Electromagnetic and dynamic mechanical properties of extruded cobalt ferrite-polypropylene composites // *Polym Plast Technol Eng.* 2011. Т. 50. С. 593–598.
  43. Olalla B. и др. Analysis of the influence of polymer viscosity on the dispersion of magnesium hydroxide in a polyolefin matrix // *Rheol Acta.* 2011. Т. 51. С. 235–247.
  44. Mills S.L. и др. Dispersion assessment of flame retardant filler/polymer systems using a combination of X-ray mapping and multifractal analysis // *Polym Test.* 2002. Т. 21. С. 941–947.
  45. Алесковский В.Б., Корсаков В.Г. Физико-химические основы

- рационального выбора активных металлов. Л.: Наука, 1980. 52 с.
46. Гуревич Л.А., Агранат Б.Л., Штоколова Н.В. Токопроводящие лакокрасочные покрытия и области их применения. Л.: Знание, 1975. 150 с.
  47. Каверинский В.С., Смехов Ф.М. Электрические свойства лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Наука, 1990. 160 с.
  48. Курочкин В.Е. и др. Исследование функционально-химического состава поверхности кварцевого стекла, обработанного воздействием ускоренных электронов // Научное приборостроение. 2008. Т. 18, № 1. С. 98–103.
  49. Яминский В.В., Пчелин В.А., Амелина Е.А. Коагуляционные контакты в дисперсных системах. М.: Химия, 1982. 185 с.
  50. Лейко В.В. Физико-химическое обоснование составов наполненных полимерных композиций для функциональных слоев электролюминесцентных источников света: дис. ... канд. хим. наук. СПб., 1996. 95 с.
  51. Fowkes F.M., Etal. Interfacial interactions between self-associated polar liquids and squalane used to test equations for solid–liquid interfacial interactions // Colloids Surf. 1990. Т. 43. С. 367–387.
  52. Gutmann V. The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions. New

York: Plenum Press, 1978. 101 с.

53. Глазков С.С. и др. Поверхностные энергетические характеристики композитов на основе природных полимеров // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9, № 1. С. 58.
54. Старостина И.А., et al. Связь приведенного параметра кислотности с адгезионными свойствами эпоксидных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2007. № 5. С. 32–36.
55. Сырков А.Г. и др. ИЗМЕНЕНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ОКИСЛЕННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНОГО АЛЮМИНИЯ ПРИ АДСОРБЦИИ АММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И АНТИФРИКЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44, № 5. С. 526–533.
56. Xiaoliang D. и др. Xiaoliang D. Improved dielectric strength of barium titanate-polyvinylidene fluoride nanocomposites // Applied Physics Lett. 2009. Т. 95. С. 95.
57. Rao Y., Takahashi A., Wong C.P. Di-block copolymer surfactant study to optimize filler dispersion in high dielectric constant polymer-ceramic composite // Compos. Part A. 2003. Т. 34. С. 1113–1116.
58. Старостина И.А., et al. Кислотно-основные и адгезионные свойства эпоксидных покрытий, отвержденных комплексными соединениями на

- основе кислот Льюиса и (галоген)алкилфосфатов // Вестник Казанского технологического университета. 2008. № 6. С. 179–185.
59. Pronin I.A. и др. Evolution of Acid–Base Properties of the Surface of Zinc Oxide Powders Obtained by the Method of Grinding in an Attritor // Glas. Phys Chem. 2018. Т. 44. С. 464–473.
60. Svitkova B. и др. Differences in surface chemistry of iron oxide nanoparticles result in different routes of internalization // Beilstein J. Nanotechnol. 2021. № 12. С. 270–281.
61. Сычев М.М., Черемисина О.А. Взаимосвязь кислотно-основных свойств поверхности наполнителя и диэлектрической проницаемости полимерных композиционных материалов на его основе // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2014. Т. 57, № 12. С. 67–71.
62. Мякин, С. В., Сычев, М.М., Васильева, И.В. Электронно-лучевое модифицирование функциональных материалов. Санкт-Петербург, 2006. 105 с.
63. Сычев М.М. и др. Влияние донорно-акцепторных центров поверхности титаната бария на свойства композитов на основе цианового эфира ПВС // Журнал физической химии. 2006. Т. 80, № 4. С. 700–703.
64. Mahbulul I.M., Saidur R., Amalina M.A. Latest developments on the



- viscosity of nanofluids // *Int. J. Heat Mass Transf.* Elsevier Ltd, 2012. T. 55, № 4. С. 874–885.
65. Murshed S.M., Estellé P. A state of the art review on viscosity of nanofluids // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2017. T. 76, № 9. С. 1134–1152.
66. Коса Н. и др. Effect of particle size on the viscosity of nanofluids: a review // *Renew Sust Energ Rev.* 2018. T. 82/1, № 1. С. 1664–1674.
67. Bashirnezhad K. и др. Viscosity of nanofluids: A review of recent experimental studies // *Int. Commun. Heat Mass Transf.* Pergamon, 2016. T. 73. С. 114–123.
68. Dey D., Kumar P., Samantaray S. A review of nanofluid preparation, stability and thermo-physical properties // *Heat Transf. – Asian Res.* 2017. С. 1–30.
69. Hosseini S.S., Shahrjerdi A., Vazifeshenas Y. A review of relations for physical properties of nanofluids // *Aust. J. Basic Appl. Sci.* 2011. T. 5. С. 417–435.
70. Venerus D. и др. Viscosity measurements on colloidal dispersions (nanofluids) for heat transfer applications // *Appl. Rheol.* 2010. T. 20, № 4. С. 44582.
71. Einstein A. A new determination of molecular dimensions // *Ann. Phys.* 1906. T. 19. С. 289–306.
72. Garg J. и др. Enhanced thermal conductivity and viscosity of copper

- nanoparticles in ethylene glycol nanofluid // *J. Appl. Phys.* 2008. T. 103. C. 074301.
73. Colla L. и др. Water-based Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofluid characterization: Thermal conductivity and viscosity measurements and correlation // *Adv. Mech. Eng.* 2012. T. 2012. C. Article ID 674947.
74. Oueslati F.S., Bennace R. Heterogeneous nanofluids: natural convection heat transfer enhancement // *Nanoscale Res. Lett.* 2011. T. 6. C. 222.
75. Rudyak V.Y., Dimov V., Kuznetsov V. V. About dependence of the nanofluid viscosity coefficient on the temperature and size of the particles // *Tech. Phys. Lett.* 2013. T. 39, № 17. C. 53–59.
76. Ojha U., Das S., Chakraborty S. Stability, pH and viscosity relationships in zinc oxide based nanofluids subject to heating and cooling cycles // *Mater. Sci. Eng.* 2010. T. 4, № 7. C. 24–29.
77. Nguyen, C., Desgranges, F., Galanis, N., Roy, G., Mare, T., Boucher, S., Anguemintsa, H. Viscosity data for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – water nanofluid-hysteresis: is heat transfer enhancement using nanofluids reliable? // *Int. J. Therm. Sci.* 2008. T. 47. C. 103–111.
78. Anoop K.B. и др. Rheological and flow characteristics of nanofluids: Influence of electroviscous effects and particle agglomeration // *J. Appl. Phys.* 2009. T. 106.

79. Tseng W.J., Lin K.C. Rheology and colloidal structure of aqueous TiO<sub>2</sub> nanoparticle suspensions // Mater. Sci. Eng. A. 2003. T. 355, № 1–2. С. 186–192.
80. Vryzas Z., Kelessidis V. Nano-Based Drilling Fluids: A Review // Energies. 2017. T. 10, № 4. С. 540.
81. Yakasai F. и др. Application of iron oxide nanoparticles in oil recovery – A critical review of the properties, formulation, recent advances and prospects // J. Pet. Sci. Eng. 2022. T. 208, № C. С. 109438.
82. Minakov A.V. и др. Systematic experimental study of the temperature dependence of viscosity and rheological behavior of water-based drilling fluids with nano-additives // Petroleum. 2022.
83. Bayat A.E., Shams R. Appraising the impacts of SiO<sub>2</sub>, ZnO and TiO<sub>2</sub> nanoparticles on rheological properties and shale inhibition of water-based drilling muds // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. 2019. T. 581. С. 123792.
84. Mahmoud O.. и др. Nanoparticle-based drilling fluids for minimizing formation damage in HP/HT applications // Proceedings of the International Conference and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, LA, USA. 2016.
85. Contreras O.. и др. Application of in-house prepared nanoparticles as filtration

- control additive to reduce formation damage // Proceedings of the SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, LA, USA. 2014.
86. Каманина Н.В. и др. Корреляционные зависимости между спектральными, временными и ориентационными параметрами жидкокристаллических ячеек с WS<sub>2</sub>-наночастицами // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2020. Т. 20, № 3. С. 41–48.
87. Каманина Н.В. Влияние пути переноса заряда при межмолекулярном комплексообразовании на нелинейно-оптические и фотопроводниковые характеристики нанокомпозитов // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38, № 3. С. 25–32.
88. Васильев П.Я., Каманина Н.В. Фуллеренсодержащий жидкокристаллический пространственно-временной модулятор света с обработанным поверхностной электромагнитной волной проводящим покрытием // Письма в ЖТФ. 2007. Т. 33, № 1. С. 17–22.
89. Каманина Н.В., Комолкин А.В., Евлампиева Н.П. Изменение параметра ориентационного порядка в структуре композита нематический жидкий кристалл-СОАНР-С70 // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31, № 11. С. 65–70.
90. Kamanina N.V. и др. Laser-Induced Change in the Refractive Index in the

- Systems Based on Nanostructured Polyimide: Comparative Study with Other Photosensitive Structures // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2008. Т. 486. С. 1–11.
91. Kamanina N.V. и др. Photorefractive and photoconductive features of the nanostructured materials // *Int. J. Mod. Phys. B.* 2010. Т. 24, № 6–7. С. 695–702.
92. Жаркова Г.М. и др. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ИТТРИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ ЦЕРИЕМ И НЕОДИМОМ, НА ЭЛЕКТРООПТИКУ ПОЛИМЕРНО-ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ // *Известия вузов. Физика.* 2016. Т. 59, № 8. С. 153–158.
93. Жаркова Г.М. и др. Полимерно-жидкокристаллические композиты, допированные нанопорошками неорганических оксидов // *Российские нанотехнологии.* 2015. Т. 10, № 5–6. С. 45–50.
94. Gupta I. и др. Rare earth (RE) doped phosphors and their emerging applications: A review // *Ceram. Int.* 2021. Т. 47, № 14. С. 19282–19303.
95. Wang J. и др. Light-activated room-temperature gas sensors based on metal oxide nanostructures: A review on recent advances // *Ceram. Int.* 2021. Т. 47, № 6. С. 7353–7368.
96. Sharma K. и др. A review on challenges, recent progress and applications of silica nanoparticles based superhydrophobic coatings // *Ceram. Int.* 2022. Т. 48, № 5. С. 5922–5938.

97. Elfakhri F. и др. Influence of filler characteristics on the performance of dental composites: A comprehensive review // *Ceram. Int.* 2022. Т. 48, № 19, Part A. С. 27280–27294.
98. Coelho F.E.B. и др. From ultra to nanofiltration: A review on the fabrication of ZrO<sub>2</sub> membranes // *Ceram. Int.* 2023. Т. 49, № 6. С. 8683–8708.
99. Chitoria A.K., Mir A., Shah M.A. A review of ZrO<sub>2</sub> nanoparticles applications and recent advancements // *Ceram. Int.* 2023. Т. 49, № 9.
100. Zhou X. и др. Superplasticity of zirconia-alumina-spinel nanoceramic composite by spark plasma sintering of plasma sprayed powders // *Mater. Sci. Eng. A.* 2005. Т. 39. С. 353–359.
101. Laguntsov N.I. и др. The use of recycle permeator system for gas mixture separation // *J. Memb. Sci.* 1992. Т. 67, № 1. С. 15–28.
102. Beckman I.N., Bessarabov D.G., Teplyakov V.V. Selective membrane valve for ternary gas mixture separation: model of mass transfer and experimental test // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. Т. 32. С. 275–284.
103. Beckman I.N. и др. Integrated membrane systems for gas separation in biotechnology: potential and prospects // *World J. Biotechnol.* 1996. Т. 12. С. 477–485.
104. Hussain F. и др. Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview. // *J. Compos. Mater.* 2006. Т. 40. С. 1511–

1575.

105. Kota N. и др. Review on development of metal/ceramic interpenetrating phase composites and critical analysis of their properties // *Ceram. Int.* 2022. Т. 48, № 2. С. 1451–1483.
106. Peuchert U. и др. Transparent Cubic-ZrO<sub>2</sub> Ceramics for Application as Optical Lenses // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2009. Т. 29. С. 283–291.
107. Gleiter H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives // *Nanostructured Mater.* 1995. Т. 6. С. 3.
108. Квеглис Л.И., Павлов А.В., Джес А.В. Исследование влияния наноразмерных частиц TiO<sub>2</sub> на физико-механические свойства, структуру и фазовый состав (BeO + TiO<sub>2</sub>)-керамики // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения.* 2022. Т. 19, № 1. С. 41–49.
109. Криворучко О.П. и др. Золь-гель-синтез 2D- и 3D-наноструктурированной керамики YSZ:YB<sub>3+</sub> // *Неорганические материалы.* 2017. Т. 53, № 5. С. 547–555.
110. Христофоров А.И., Сысоев Э.П., Христофорова А.И. Нанокерамика: учеб. пособие. В 3 ч. Ч.1. Владимир: Владим. гос. ун-т. Ред.-издат. комплекс ВлГУ, 2005. 76 с.
111. *Nanoparticles: Synthesis, Properties and Applications. 2nd Editio* / под ред. Edelstein A.S., Cammarato R.C. CRC Press., 1996. 170 с.

112. Kijima K., Noguchi H., Konichi M. Kijima K., Noguchi H., Konichi M. // J. Mater. Sci. 1989. Т. 24. С. 2929.
113. Бардаханов С.П. и др. Свойства керамики, полученной из нанодисперсных порошков // Неорганические материалы. 2009. Т. 45, № 3. С. 379–385.
114. Лысенко В.И. и др. Микротвердость керамики на основе различных нанопорошков  $Al_2O_3$ , полученной различными методами // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, № 5. С. 577.
115. Сабуров, В.П., Черепанов, А.Н., Жуков, М.Ф., Галевский, Г.В., Крушенко, Г.Г., Борисов В.Т. Плазмохимический синтез ультрадисперсных порошков и их применение для модифицирования металлов и сплавов. Новосибирск: Наука, 1995. 344 с.
116. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск: Наука, 1986. 306 с.
117. Рыжонков Д.И., Лёвина В.В., Дзидзигури Э.Л. Наноматериалы [Электронный ресурс]: учебное пособие. 3-е-изд.(эл изд. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 365 с.
118. Болдырев, Е.Г., Аввакумов В.В. Механохимия твёрдых неорганических веществ // Успехи химии. 1971. Т. 40, № 10. С. 1835–1856.
119. Лернер М.И., Давыдович В.И., Сваровская Н.В. Зависимость



- дисперсности нанопорошков металлов и процесса их агломерации от температуры газовой среды при электрическом взрыве // Физическая мезомеханика. 2004. Т. 7, № 1–2. С. 340–343.
120. Лернер М.И., Шаманский В.В. Формирование наночастиц при воздействии на металлический проводник импульса тока большой мощности // Журнал структурной химии. 2004. Т. 45. С. 112–115.
121. Котов Ю.А. Электрический взрыв проволоки- метод получения слабоагрегированных нанопорошков // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 1–2. С. 30–39.
122. Kotov Y.A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders // J.of Nanoparticles Res. 2003. Т. 5. С. 539–550.
123. Лернер М.И., Шиманский В.В., Г.Г. С. Пассивация нанопорошков металлов, полученных электрическим взрывом проводников // Известия Томского Политехнического Университета. 2007. Т. 310, № 2. С. 132–136.
124. Shafeev G.A. Encyclopedia in Nanotechnology // Encyclopedia in Nanotechnology. New York, 2010. С. 991–1026.
125. СИМАКИН А.В., ВОРОНОВ В.В., ШАФЕЕВ Г.А. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях // ТРУДЫ ИНСТИТУТА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ им. А.М. ПРОХОРОВА. 2004. Т. 60. С.

83–107.

126. Котов Ю.А. и др. Исследование характеристик оксидных нанопорошков, получаемых при испарении мишени импульсно-периодическим CO<sub>2</sub> лазером // ЖТФ. 2002. Т. 72, № 11. С. 76–82.
127. Заболотнов С.В. и др. Формирование наночастиц на поверхности кремния под действием фемтосекундных лазерных импульсов // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41, № 8. С. 1017–1020.
128. Truong S.L. и др. Generation of AG nanospikes via laser ablation in liquid environment and their activity in SERS of organic molecules // Appl.Phys. A Mater. Science Process. 2007. Т. 89, № 2. С. 373–376.
129. Truong S.L. и др. Generation of nanospikes via laser ablation of metals in liquid environment and their activity in surface-enhanced raman scattering of organic molecules // Appl. Surf. Sci. 2007. Т. 254. С. 1236.
130. Kato M. Preparation of Ultrafine Particles of Refractory Oxides by Gas-Evaporation Method // Jpn. J. Appl. Phys. IOP Publishing, 1976. Т. 15, № 5. С. 757–760.
131. Бармина Е.В. и др. Генерация наноструктур при лазерной абляции металлов в жидкостях: новые результаты // Квантовая электроника. 2010. Т. 40, № 11. С. 1012–1020.
132. Платонов В.В. Исследование процессов получения наночастиц при

- помощи излучения импульсно-периодического CO<sub>2</sub> лазера. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук, Екатеринбург. 2008. 113 с.
133. Popp U. и др. Properties of nanocrystalline ceramic powders prepared by laser evaporation and recondensation // J. European Ceram. Soc. 1998. Т. 18. С. 1153–1160.
134. Kurland H.D. и др. Magnetic iron oxide nanopowders produced by CO<sub>2</sub> laser evaporation-’In situ’ coating and particle embedding in a ceramic matrix // J. Magn. Magn. Mater. 2009. Т. 321, № 10. С. 1381–1385.
135. Айлер Р.К. Химия кремнезема т. 1,2. Мир. Москва: Мир, 1982. 706 с.
136. Глущенко, Г.А., Булина, Н.В., Новиков, П.В., Бондаренко, Г.Н., Чурилов Г.Н. Синтез и свойства плазменного углеродного конденсата // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29, № 22. С. 23–28.
137. Churilov G.N. и др. Synthesis of fullerenes in a high-frequency arc plasma under elevated helium pressure // Carbon N. Y. 2013. Т. 62. С. 389–392.
138. Алымов М.И. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов. М: Наука, 2007. 169 с.
139. Бардаханов С.П. и др. Применение мощных ускорителей типа ЭЛВ для получения нанопорошков // Probl. At. Sci. Technol. Phys. Investig. 2008. № 5. С. 165–168.

140. Ramsay J.D.F., Avery R.G. Ultrafine oxide powders prepared by electron beam evaporation Part 2 // *J. Mater. Sci.* 1974. Т. 9, № 10. С. 1689–1695.
141. Ramsay J.D.F., Avery R.G. Ultrafine oxide powders prepared by electron beam evaporation Part 1 // *J. Mater. Sci.* 1974. Т. 9, № 10. С. 1681–1688.
142. Тепло- и массообмен. Теплотехнический эксперимент. Справочник. / под ред. Григорьев, В.А., Зорин В.М. Москва: Энергоиздат, 1982. 512 с.
143. Bardakhanov S.P. и др. Nanopowders obtained by evaporating initial substances in an electron accelerator at atmospheric pressure // *Dokl. Phys.* 2006. Т. 51, № 7. С. 353–356.
144. Estman J.A., Tompson L.J., Marshall D.J. Synthesis of nanophase material by electron beam evaporation // *J. Nanostructured Mater.* 1993. Т. 2. С. 377–382.
145. Gunther B., Kumpmann A. Ultrafine oxide powders prepared by inert gas evaporation. // *J. Nanostructured Mater.* 1992. Т. 1. С. 27–30.
146. Ильвес В.Г. Применение импульсного электронного пучка для получения нанопорошков некоторых оксидов металлов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. 2010. 164 с.
147. Bardakhanov S.P. и др. Nanopowder production based on technology of solid raw substances evaporation by electron beam accelerator // *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 2006. Т. 132, № 1–2.
148. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и

свойства. Екатеринбург, 1998. 199 с.

149. Wang L., Yamauchi Y. Strategic Synthesis of Trimetallic Au@Pd@Pt Core–Shell Nanoparticles from Poly(vinylpyrrolidone)-Based Aqueous Solution toward Highly Active Electrocatalysts // *Chem. Mater.* 2011. Т. 23, № 9. С. 2457–2465.
150. Li C., Yamauchi Y. Facile solution synthesis of Ag@Pt core-shell nanoparticles with dendritic Pt shells // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013. Т. 15. С. 3490–3496.
151. Beaucage, G., Hyeon-Lee, J., Kohls, D.J., Pratsinis S.E. Aero-sol-gel Reactor for Nano-powder Synthesis // *J. Nanoparticle Res.* 1999. Т. 1, № 3. С. 379–392.
152. Завьялов А.П. Исследование процессов влияющих на формирование наночастиц при получении нанопорошков методом испарения электронным пучком Диссертация на соискание ученой степени канд. физ-мат наук. ИТПМ СО РАН, 2016. 188 с.
153. Завьялов А.П. Исследование процессов влияющих на формирование наночастиц при получении нанопорошков методом испарения электронным пучком. 2016. 174 с.
154. Volkov N.B., Fen'ko E.L., Yalovets A.P. Simulation of generation of ultradisperse particles upon irradiation of metals by a high-power electron

- beam // *Tech. Phys.* 2010. Т. 55, № 10. С. 1389–1399.
155. Krishnan G. и др. Tuning structural motifs and alloying of bulk immiscible Mo–Cu bimetallic nanoparticles by gas-phase synthesis // *Nanoscale*. 2013. Т. 5. С. 5375–5383.
156. Langlois C. и др. Transition from core–shell to Janus chemical configuration for bimetallic nanoparticles // *Nanoscale*. 2012. Т. 4. С. 3381–3388.
157. Grammatikopoulos P. и др. Nanoparticle design by gas-phase synthesis // *Adv. PhysicsX*. 2016. Т. 2. С. 1-20.
158. Swiatkowska-Warkocka Z. и др. Pulsed laser irradiation of colloidal nanoparticles: a new synthesis route for the production of non-equilibrium bimetallic alloy submicrometer spheres // *RSC Adv.* 2013. Т. 3. С. 79–83.
159. Волков Н.Б., Фенько Е.Л., Яловец А.П. Моделирование генерации ультрадисперсных частиц при облучении металлов мощным электронным пучком // *Журнал технической физики*. 2010. Т. 80, № 10. С. 1–10.
160. Kaabipour S., Hemmati S. A review on the green and sustainable synthesis of silver nanoparticles and one-dimensional silver nanostructures // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2021. Т. 12. С. 102–136.
161. Фенько Е.Л. Генерация ультрадисперсных частиц при облучении металлической мишени мощным электронным пучком. 2010. 168 с.

162. Волков, Н.Б., Фенько, Е.Л., Яловец А.П. Моделирование генерации металлических нанопорошков при электронно-лучевом нагреве // Вестник Челябинского государственного университета. Физика. 2009. Т. 163, № 9. С. 34–42.
163. Temuujin J. и др. Preparation of copper and silicon/copper powders by a gas evaporation-condensation method // Bull. Mater. Sci. 2009. Т. 32, № 5. С. 543–547.
164. Kesälä, E., Kuronen, A., Nordlund K. Molecular dynamics simulation of pressure dependence of cluster growth in inert gas condensation // Phys. Rev. B. 2007. Т. 75, № 17. С. 174121.
165. Чепкасов И.В. Моделирование методом молекулярной динамики синтеза нанокластеров меди из газовой среды. 2013. 149 с.
166. Гафнер С.Л. Моделирование методом молекулярной динамики процессов структурообразования нанокластеров никеля и меди в рамках потенциала сильной связи. 2011. 344 с.
167. Бардаханов, С.П., Гафнер, Ю.Я., Гафнер, С.Л., Корчагин, А.И., Лысенко, В.И., Номоев А.В. Двухпиковое распределение по размеру нанокластеров никеля, полученных при испарении крупнодисперсного вещества // Вестник ТвГУ. 2009. № 6. С. 76–86.
168. Gafner, S.L., Gafner, J.J., Bardakhanov, S.P., Lysenko V.I. Analysis of Nickel

- Nanoclusters Size Distribution Synthesized from the Gas Phase // *J. Comput. Theor. Nanosci.* 2012. Т. 9, № 1. С. 102–109.
169. Nomoev A.V. и др. Receiving copper nanoparticles: Experiment and modelling // *Solid State Phenomena*. 2019. Т. 288.
170. Аношкин Ю.В. Технология получения резистивных структур на низкоразмерном уровне. 2009. 219 с.
171. Meakin P. The effects of rotational diffusion on the fractal dimensionality of structures formed by cluster–cluster aggregation // *J. Chem. Phys.* 1984. Т. 81, № 10. С. 4637.
172. Meakin P. The effects of random bond breaking on diffusion limited cluster-cluster aggregation // *J.Chem.Phys.* 1984. Т. 83, № 7. С. 3645–3649.
173. Niklasson G.A. Torebring A., Larsson C., Granqvist C.G. F.T. Fractal dimension of gas-evaporated Co aggregates: Role of magnetic coupling // *Phys. Rev. Lett.* 1988. Т. 60, № 17. С. 1735–1740.
174. Kim, S.G. and Brock J.R. Growth of ferromagnetic particles from cation reduction by borohydride ions // *J.Colloid.Interface Sci.* 1987. Т. 116. С. 431.
175. Лушников, А.А., Пахомов, А.В., Черняева Г.А. Фрактальная размерность агрегатов, образующихся при лазерном испарении металлов // *Докл. АН СССР*. 1987. Т. 192. С. 868.
176. Lerner M. и др. Production technology, characteristics, and some applications



- of electric-explosion nanopowders of metals // *Nanotechnologies Russ.* 2009. Т. 4. С. 741–757.
177. Бардаханов, С.П., Завьялов, А.П., Лыгденов, В.Ц., Лысенко, В.И., Скиба С.С. и др. Синтез гидрофобизированных нанопорошков диоксида кремния // *Вестник НГУ Серия Физика.* 2013. Т. 8, № 1. С. 92–98.
178. Смит, А. Прикладная ИК спектроскопия. М.: Мир, 1982.
179. Егоров А.С. Инфракрасная Фурье-спектроскопия. Электронное учебно-методическое пособие. Нижегородс. Нижний Новгород: Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 2012. 40 с.
180. Syzrantsev V.V., Paukshtis E.A., Larina T.V. Surface polymorphism of the silica nanoparticles. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020.
181. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, 1973. 183 с.
182. Нечипоренко А.П. Кислотно-основные свойства поверхности твердых оксидов и халькогенидов. 1995.
183. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. СПб.: Лань. 284 с.
184. Сычев М.М., Минакова Т.С. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. Санкт-Петербург: Химиздат, 2022. 288 с.

185. Sychov M.M. и др. Study of active surface centers in electroluminescent ZnS:Cu,Cl phosphors // Appl. Surf. Sci. 2005. Т. 244, № 1–4. С. 461–464.
186. Sychov M.M., Zakharova N.V., Mjakin S.V. Effect of milling on the surface functionality of BaTiO<sub>3</sub>–CaSnO<sub>3</sub> ceramics // Ceram. Int. 2016. Т. 39. С. 6821–6826.
187. Иконникова Л.Ф., Минакова Т.С., Нечипоренко А.П. Применение индикаторного метода для исследования поверхностной кислотности сульфида цинка // Журнал прикладной химии. 1990. № 8. С. 1709–1714.
188. Абзаев Ю.А. и др. Поплнопрофильный рентгеноструктурный анализ клинкерного минерала C<sub>4</sub>AF // Вестник ТГАСУ. 2012. Т. 4. С. 200–209.
189. [www.crystallography.net/search.html](http://www.crystallography.net/search.html) [Электронный ресурс]. URL: [www.crystallography.net/search.html](http://www.crystallography.net/search.html).
190. Абзаев Ю.А., Старостенков М.Д., Клопотов А.И. Первопринципные расчеты концентрационной зависимости упругих параметров в монокристаллах Ni<sub>3</sub>(Ge<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>) // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2014. Т. 11, № 1. С. 56–62.
191. Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Дом печати. Казань: Дом печати, 2004. 446 с.
192. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments

- // J. Mater. Res. 1992. Т. 7, № 6.
193. Бардаханов, С. П., Викулина, Л. С., Лысенко, В. И., Номоев, А. В., Полуянов, С. А., Тузиков Ф.В. Анализ нанопорошков методом малоуглового рентгеновского рассеяния // Вестник НГУ, Серия Физика. 2012. Т. 7, № 4. С. 107–116.
194. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. Институт к. М., 2002. 656 с.
195. Dobrescu, G., Balabanova, E., Zaharescu, M., Ionescu, N. I. TEM Micrograph Fractal Analysis of Silica Powders // Rev. Roum. Chim. 2008. Т. 53, № 3. С. 217–221.
196. Чукин, Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма. Москва, 2008. 172 с.
197. Селезнёв, Ю.Л., Чукин, Г.Д. Применение колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений // Материалы XII Всесоюзного совещания. Минск: АН СССР, 1989. С. 221.
198. Пенкаля, Т. Очерки кристаллохимии. Ленинград: Химия, 1974.
199. Прянишников, В.П. Система кремнезема. Ленинград: Стройиздат, 1971.
200. Lever A.V.P. Inorganic Electronic Spectroscopy. Elsevier / под ред. Ed. 2nd. Amsterdam – Oxford – New York – Tokyo, 1987.

201. Mott N.F., Davis E.A. *Electron Processes in Non-Crystalline Materials*. Second Edi. Oxford: Clarendon Press, 1979.
202. S. Gnanam V.R. Synthesis of CeO<sub>2</sub> or α-Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles via sol-gel process and their optical properties. // *J Sol-Gel Sci Technol*. 2011. T. 58. C. 62–69.
203. Ross-Medgaarden E.I., Wachs I.E. Structural Determination of Bulk and Surface Tungsten Oxides with UV-vis Diffuse Reflectance Spectroscopy and Raman Spectroscopy // *J. Phys. Chem*. 2007. T. 111, № 41. C. 15089–15099.
204. Weber R.S. Effect of Local Structure on the UV-Visible Absorption Edges of Molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides // *J. Catal*. 1995. T. 151. C. 470–474.
205. Syzrantsev V.V. и др. Structural, surface and optical properties of alumina nanoparticles synthesized by various methods // *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng*. 2020. T. 1000, № 1. C. 012001.
206. Ohsaka, T., Izumi, F., Fujiki, Y. Raman spectrum of anatase, TiO<sub>2</sub> // *J. Raman Spectrosc*. 1978. T. 7, № 6. C. 321–324.
207. Arsov, Lj. D., Kormann, C., Plieth, W. Electrochemical synthesis and in situ Raman spectroscopy of thin films of titanium dioxide, // *J. Raman Spectrosc*. 1991. T. 22, № 10. C. 573–575.
208. Strunk, J., Vining, W.C., Bell A.T. A Study of Oxygen Vacancy Formation

- and Annihilation in Submonolayer Coverages of TiO<sub>2</sub> Dispersed on MCM-48 // *J. Phys. Chem. C*. 2010. Т. 114, № 40. С. 16937–16945.
209. Zaki, M.I., Hasan, M.A., Al-Sagheer, F. A., Pasupulety L. Colloid and Surfaces A; Physicochemical and Engineering Aspects // *Colloid Surfaces A; Physicochem. Eng. Asp.* 2001. Т. 190. С. 261–274.
210. Сызранцев В.В. Анализ вариации свойств поверхности наночастиц SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных разными методами // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022. Т. 24, № 3. С. 369–378.
211. Lysenko, V.I., Emelkin, V.A., Anisimov, A.G., Mali V.I. Microhardness of ceramics produced from different alumina nanopowders by different techniques // *Inorg. Mater.* 2014. Т. 50, № 5. С. 537–540.
212. Syzrantsev V.V., Mjakin S.V., Katashev P.A. Comparative study of surface acid-base properties of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles prepared by different methods // *Glas. Phys. Chem.* 2022. Т. 48, № 6.
213. Васильева, И.В., Мякин, С.В., Рылова, Е.В., Корсаков В.Г. Электронно-лучевое модифицирование поверхности оксидных материалов (SiO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub>) // *Журнал физической химии*. 2002. Т. 76, № 1. С. 84–89.
214. Бардаханов, С.П., Корчагин, А.И., Куксанов, Н.К., Лаврухин, А.В., Салимов, Р.А., Фадеев, С.Н., Черепков В.В. Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при

- атмосферном давлении // Доклады Академии наук. 2006. Т. 409, № 3. С. 320.
215. Bode, R., Ferch H. Basic characteristics of Aerosil fumed silica // Tech. Bull. Fine. 1989. № 11. С. 70.
216. Клопотов, А.А., Абзаев, Ю.А., Потекаев, А.И., Волокитин, О.Г., Клопотов В.Д. Физические основы рентгеноструктурного исследования кристаллических материалов. Изд-во Том. Томск, 2013. 263 с.
217. Abzaev U.A. и др. Structural-phase state analysis of calcium mono-aluminate // Adv. Mater. Res. 2014. Т. 1013. С. 102–107.
218. Дудникова, В. Б., Урусов, В. С., Еремин Н.Н. Моделирование локальной структуры, свойств смешения и стабильности твердых растворов  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3$  методом межатомных потенциалов. // Физика твердого тела. 2015. Т. 57, № 6. С. 1092.
219. Урусов В.С., Петрова Т.Г., Еремин Н.Н. Компьютерное моделирование локальной структуры, свойств смешения и стабильности твердых растворов оксидов щелочноземельных металлов // Кристаллография. 2008. Т. 53, № 6. С. 1086–1095.
220. Davis S., Gutierrez G. Structural, elastic, vibrational and electronic properties of amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  from ab initio calculations // J. Phys. Condens. Matter. 2011. Т. 23. С. 495401.

221. Abzaev Y.A., Syzrantsev V.V., Bardakhanov S.P. Simulation of the structural state of amorphous phases in nanoscale SiO<sub>2</sub> synthesized via different methods // *Phys. Solid State*. 2017. T. 59, № 9.
222. Gale J.D., Rohl A.L. The General Utility Lattice Program (GULP) // *Mol. Simul.* 2003. T. 29, № 5. С. 291–341.
223. Bin L. и др. Temperature Dependence of Elastic Properties for Amorphous SiO<sub>2</sub> by Molecular Dynamics Simulation // *Chin.Phys.Lett.* 2008. T. 25, № 8. С. 2747–2450.
224. Huang L., Kieffer J. Amorphous-amorphous transitions in silica glass. I. Reversible transitions and thermomechanical anomalies // *Phys. Rev.* 2004. T. B 69. С. 224203–1–224203–224211.
225. Streitz F.H., Mintmire J.W. Electrostatic Potentials for Metal-Oxide Surfaces and Interfaces. // *Phys. Rev. B*. 1994. T. 10, № 16. С. 11996–12003.
226. Syzrantsev V.V. и др. The different fractal structure of oxide nanopowders depending on the method of production // *Solid State Phenom.* 2018. T. 271. С. 124–132.
227. Zav'yalov A.P. и др. Influence of Agglomeration on the Viscosity of Nanofluids // *J. Eng. Phys. Thermophys.* 2018. T. 91, № 1. С. 115–123.
228. Syzrantsev V.V. и др. The nanofluids' viscosity prediction through particle-media interaction layer // *Mater. Phys. Mech.* 2022. T. 48, № 3. С. 386–396.

229. Сызранцев, В.В., Завьялов, А.П., Зобов, К.В., Бардаханов, С.П. Присоединенный слой и вязкость наножидкостей // Доклады академии наук. 2015. Т. 460, № 3. С. 290–292.
230. Minakov A., Rudyak V., Pryazhnikov M. Systematic Experimental Study of the Viscosity of Nanofluids // Heat Transf. Eng. 2021. Т. 42, № 12. С. 1024–1040.
231. Brinkman H.C. The viscosity of concentrated suspensions and solution // J. Chem. Phys. 1952. Т. 20. С. 571–581.
232. Krieger I.M. A mechanism for non Newtonian flow in suspensions of rigid spheres // Trans. Soc. Rheol. 1959. Т. 3. С. 137.
233. Nielsen L.E. Generalized equation for the elastic moduli of composite materials // J. Appl. Phys. 1970. Т. 41, № 11. С. 4626–4627.
234. Batchelor G.K. The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles // J. Fluid Mech. 1977. Т. 83, № 01. С. 97.
235. Lundgren T.S. Slow flow through stationary random beds and suspensions of spheres // J. Fluid Mech. 1972. Т. 51, № 2. С. 273–299.
236. Graham A.L. On the viscosity of suspensions of solid spheres // Appl. Sci. Res. 1981. Т. 37, № 3–4. С. 275–286.
237. Kitano, T. Kataoka, T. Shirota T. An empirical equation of the relative viscosity of polymer melts filled with various inorganic fillers // Rheol. Acta.



1981. Т. 20, № 2. С. 207–209.
238. Masoumi N., Sohrabi N., Behzadmehr a. A new model for calculating the effective viscosity of nanofluids // J. Phys. D. Appl. Phys. 2009. Т. 42, № 5. С. 055501.
239. Kole M., Dey T.K. Effect of aggregation on the viscosity of copper oxide-gear oil nanofluids // Int. J. Therm. Sci. Elsevier Masson SAS, 2011. Т. 50, № 9. С. 1741–1747.
240. Mewis N.J., Wagner J. Colloidal suspension rheology. Cambridge. 2013. 413 с.
241. Шилько, С.В., Черноус, Д.А., Панин, С.В. Анализ механического поведения дисперсно-армированного нанокompозита. Оценка локальной прочности включения, межфазного слоя и приграничного объёма матрицы // Физическая мезомеханика. 2011. Т. 14, № 1. С. 67–73.
242. Рудяк, В. Я. , Димов, С. В., Кузнецов, В. В., Бардаханов С.П. Измерение коэффициента вязкости наножидкости на основе этиленгликоля с частицами двуокиси кремния // Доклады Академии наук. 2013. Т. 450, № 1. С. 1–4.
243. Nomoev A.V. и др. Deformations of microindentations on glassy epoxy mixed with silica nanoparticles // Phys. B Condens. Matter. 2019. Т. 560.
244. Сызранцев В.В. Роль структуры поверхности наночастиц в упрочнении

- ими эпоксидной смолы // *Наноиндустрия*. 2022. Т. 15, № 6. С. 346–353.
245. Сызранцев В.В. Деформационные свойства отвержденной эпоксидной смолы с наночастицами SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, различных методов синтеза // *Mater. Phys. Mech.* 2022. Т. 48, № 6. С. 738–746.
246. Завьялов А.П. и др. Взаимодействие наночастиц диоксида кремния с полимерами // *Наноиндустрия*. 2013. Т. 39, № 1. С. 32–36.
247. Брусенцева Т.А. и др. Введение нанопорошков и механические свойства материалов на основе эпоксидных смол // 2013, вып.3, С.24-31 // *Наноиндустрия*. 2013. Т. 41, № 3. С. 24–31.
248. Rueda M.M. и др. Rheology and applications of highly filled polymers: A review of current understanding // *Prog. Polym. Sci.* 2017. Т. 66. С. 22–53.
249. Liang J. Reinforcement and quantitative description of inorganic particulate-filled polymer composites // *Compos. Part B.* 2013. Т. 51. С. 224–232.
250. Takahashi S. и др. Dielectric and thermal properties of isotactic polypropylene/hexagonal boron nitride composites for high-frequency applications // *J. Alloys Compd.* 2014. Т. 615. С. 141–145.
251. Tanaka T., Kozako M., Okamoto K. Toward high thermal conductivity nanomicro epoxy composites with sufficient endurance voltage // *J. Int. Counc. Electr. Eng.* 2012. Т. 2. С. 90–98.
252. Bikiaris D. Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers?

- Part II: an overview on thermal decomposition of polycondensation polymers  
// *Thermochim. Acta*. 2011. Т. 523. С. 25–45.
253. Peinado F. и др. Open-grade wearing course of asphalt mixture containing ferrite for use as ferromagnetic pavement. // *Compos. Part B*. 2014. Т. 57. С. 262–268.
254. Hunyек А., Sirisathitkul С. Electromagnetic and dynamic mechanical properties of extruded cobalt ferrite-polypropylene composites // *Polym. - Plast. Technol. Eng.* 2011. Т. 50. С. 593–598.
255. Olalla В. и др. Analysis of the influence of polymer viscosity on the dispersion of magnesium hydroxide in a polyolefin matrix. // *Rheol. Acta*. 2011. Т. 51. С. 235–247.
256. Mills S.L. и др. Dispersion assessment of flame retardant filler/polymer systems using a combination of X-ray mapping and multifractal analysis. // *Polym. Test*. 2002. Т. 21. С. 941–947.
257. Борисова, Т.А., Филиппов, А.А., Фомин, В.М. Исследование упругих характеристик материала с наличием в структуре нанодисперсного порошка // *Известия Алтайского государственного университета. Математика и механика*. 2012. Т. 73, № 1–1. С. 20–21.
258. Свириденко, А.И., Кравцевич, А.В., Бардаханов, С.П., Лысенко, В.И. Термопласты, модифицированные наночастицами диоксида кремния // 53

- Международная конференция “Актуальные Проблемы Прочности”.  
Витебск, 2012. С. 75–76.
259. Бардаханов, С.П., Говердовский, В.Н., Лысенко, В.И., Номоев, А.В., Труфанов, Д.Ю., Лыгденов, В.Ц. Исследование влияния добавки нанопорошка таркосил на механические свойства эмалей// . // Лакокрасочные материалы и их применение. 2009. Т. 7. С. 32.
260. Номоев, А.В., Лыгденов, В.Ц., Бардаханов, С.П., Влияние нанопорошка диоксида кремния на износостойкость лакокрасочного покрытия // Нанотехнологии в строительстве научный Интернет-журнал. 2010. Т. 3. С. 19–24.
261. Halpin J.C. Stiffness and Expansion Estimates for Oriented Short Fiber Composites. // J. Compos. Mater. 1969. Т. 3. С. 732–734.
262. Odegard G.M., Clancy T.C., Gates T.S. Modeling of the mechanical properties of nanoparticle/polymer composites // Polymer (Guildf). 2005. Т. 46. С. 553–562.
263. Sideridis E. и др. Determination of thermal expansion coefficient of particulate composites by the use of a triphase model. // Compos. Sci. Technol. 2005. Т. 65. С. 909–919.
264. Nielsen L.E. The Thermal and Electrical Conductivity of Two-Phase Systems // Ind. Eng. Chem. Fundamen. 2012. Т. 13, № 1. С. 17–20.

265. Ordonez-Miranda, J. Alvarado-Gil J.J. Thermal conductivity of nanocomposites with high volume fractions of particles // *Compos. Sci. Technol.* 2012. Т. 72. С. 853–857.
266. Lurie S. и др. Advanced theoretical and numerical multiscale modeling of cohesion/adhesion interactions in continuum mechanics and its applications for filled nanocomposites // *Comp Mat Sci.* 2009. Т. 45. С. 709–714.
267. Лурье С.А., Соляев Ю.О. Модифицированный метод Эшелби в задаче определения эффективных свойств с микро- и нано- включениями. // *Вестник ПГТУ, серия Механика, вып. «Математическое моделирование физико-механических процессов».* 2010. № 1. С. 80–90.
268. Соляев Ю.О. Моделирование механических свойств наноструктурированных сред на основе континуальной модели адгезионных взаимодействий. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук . Москва-2011.
269. Адаменко, Н.А., Фетисов, А.В., Агафонов, Г.В. Конструкционные полимерные композиты. Волгоград: ВолгГТУ, 2010.
270. Komarneni S. Nanocomposites // *J. Mater. Chem.* 1992. Т. 2, № 12. С. 1219–1230.
271. Черноус, Д.А., Шилько, С.В., Панин С.В. Анализ механического поведения дисперсно-армированного нанокомпозита. Метод расчёта

- эффективных упругих характеристик // Физическая мезомеханика. 2010. Т. 13, № 4. С. 85–90.
272. Берлин, А.А., Басин, В.Е. Основы адгезии полимеров. Москва: Химия, 1984. 319 с.
273. Sanditov D., Ojovan M. On relaxation nature of glass transition in amorphous materials // Phys. B. 2017. Т. 523. С. 96–113.
274. Sanditov D. Model of viscous flow of glass forming liquids and glasses // Dokl. Phys. Chem. 2013. Т. 451, № 2. С. 187–191.
275. Sanditov D. Thermally-stimulated low-temperature relaxation of plastic deformation in glassy organic polymers and silicate glass // Polym. Sci. A. 2007. Т. 49, № 5. С. 549–557.
276. Жаркова Г.М., Сонин А.С. Жидкокристаллические композиты. Новосибирск: Наука, 1994. 214 с.
277. Drzaic P.S. Liquid crystal dispersions. Singapore: World Scientific, 1995. 425 с.
278. Каманина Н.В. Изучение влияния наноструктур на фоторефрактивные, фотопроводниковые и динамические свойства органических материалов, включая жидкие кристаллы // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Т. 1(35). С. 5–16.
279. Каманина Н.В. Фуллеренсодержащие диспергированные нематические

- жидкокристаллические структуры: динамические характеристики и процессы самоорганизации // Успехи физических наук. 2005. Т. 175, № 4. С. 445–454.
280. Jamil M., Ahmad F., Rhee J. Nanoparticle-doped polymer-dispersed liquid crystal display // Curr. Sci. 2011. Т. 101, № 12. С. 1544–1552.
281. Yaroshchuk O. V, Dolgov L.O. Electro-optics and structure of polymer dispersed liquid crystals doped with nanoparticles of inorganic materials // Opt. Mater. (Amst). 2007. Т. 29, № 8. С. 1097–1102.
282. Li W. и др. Studies on electro-optical properties of polymer matrix/LC/SiO<sub>2</sub> nanoparticles composites // J. Appl. Polym. Sci. 2009. Т. 111, № 3. С. 1449–1453.
283. Kiselev A.D., Yaroshchuk O. V, Dolgov L.O. Ordering of droplets and light scattering in polymer dispersed liquid crystal films // J. Phys. Condens. Matter. 2004. Т. 16, № 41. С. 7183–7197.
284. Каманина Н.В. и др. Временные характеристики жидкокристаллической ячейки с наночастицами WS<sub>2</sub>: сенсбилизация мезофазы и особенности рельефа // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2020. Т. 20, № 1. С. 34–40.
285. Kamanina N.V. и др. Laser-Induced Change in the Refractive Index in the Systems Based on Nanostructured Polyimide: Comparative Study with Other

- Photosensitive Structures // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2008. T. 486. C. 1–11.
286. Bogi A., Faetti S. Elastic, dielectric and optical constants of 4'-pentyl-4-cyanobiphenyl // *Liq. Cryst.* 2001. T. 28, № March 2015. C. 729–739.
287. Zobov K.V., Zharkova G.M., Syzrantsev V.V. Effect of dopant nanoparticles on reorientation process in polymer-dispersed liquid crystals // *EPL (Europhysics Lett.)* 2016. T. 113, № 2.



## Список основных публикаций по диссертации

A1. Сызранцев, В. В. Вязкость водных дисперсий, содержащих наноразмерные порошки диоксида кремния / Сызранцев В. В., Бардаханов С. П., Лысенко В. И. // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика. – 2012. – Т. 7. – №3. – С. 96-101.

A2. Бардаханов, С. П. Синтез гидрофобизированных нанопорошков диоксида кремния // Бардаханов С. П., Завьялов А. П., Лыгденов В. Ц., Лысенко В. И., Скиба С. С., Номоев А. В., Манаков А. Ю., Сызранцев В. В., Романов Н. А., Калашников С. В., Труфанов Д. Ю. // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика. – 2013. – Т. 8. – № 1. – С. 92-98.

A3. Сызранцев, В. В. Присоединенный слой и вязкость наножидкостей / Сызранцев В. В., Зобов К. В., Завьялов А. П., Бардаханов С. П. // Доклады Академии наук. – 2015. – Т. 460. – № 3. – С. 290-292

A4. Syzrantsev, V. V. The role of associated liquid layer at nanoparticles and its influence on nanofluids viscosity / Syzrantsev V. V., Zavyalov A. P., Bardakhanov S. P. // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2014. – Т. 72. – № 5. – С. 501-506. – DOI 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.12.082.

A5. Завьялов, А. П. Синтез нанопорошков меди методом испарения электронным пучком при атмосферном давлении инертного газа / Завьялов А. П., Зобов К. В., Чакин И. К., Сызранцев В. В., Бардаханов С. П. // Российские нанотехнологии. – 2014. – Т. 9. – № 11-12. – С. 53-57.

A6. Завьялов, А. П. Концепция полной поверхности при получении и применении нанопорошка диоксида кремния / Завьялов А. П., Зобов К. В., Сызранцев В. В., Бардаханов С. П. // Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика. – 2014. – Т. 9. – № 4. – С. 80-88.

A7. Жаркова, Г. М. Полимерно-жидкокристаллические композиты, допированные нанопорошками неорганических оксидов / Жаркова Г. М., Зобов К. В., Романов Н. А., Сызранцев В. В., Бардаханов С. П. // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т. 10. – № 5-6. – С. 45-50

A8. Nomoev, A. Structure and mechanism of the formation of core-shell nanoparticles obtained through a one-step gas-phase synthesis by electron beam evaporation / Nomoev A., Bardakhanov S., Schreiber M., Bazarova D., Romanov N., Baldanov B., Radnaev B., Syzrantsev V. // *Beilstein Journal of Nanotechnology*. – 2015. – № 6. – С. 874-880. – DOI 10.3762/bjnano.6.89.

A9. Zobov, K. V. Effect of dopant nanoparticles on reorientation process in polymer-dispersed liquid crystals / Zobov K. V., Zharkova G .M., Syzrantsev V. V. // *EPL*. – 2016. – Т. 113. – № 2. – С. 24001. – DOI: 10.1209/0295-5075/113/24001

A10. Nomoev, A. V. Determination of thermal conductivity of silica dioxide Tarkosil T-50 nanopowder by laser flash technique / Nomoev A. V., Bardakhanov S. P., Syzrantsev V. V., Lygdenov V. T. // *Journal of Engineering Thermophysics*. – 2016. – Т. 25. – № 2. – С. 174-181. – DOI: 10.1134/S181023281602003X

A11. Zav'yalov, A. P. Influence of Agglomeration on the Viscosity of Nanofluids / Zav'yalov A. P., Syzrantsev V. V., Zobov K. V., Bardakhanov S. P. // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2018. – Т. 91. – № 1. – С. 115-123.

A12. Зобов, К. В. Особенности измерения размеров частиц в гидрозолях нанопорошка диоксида кремния оптическими методами / Зобов К. В., Сызранцев В. В., Бардаханов С. П. // *Вестник Новосибирского государственного университета. Серия: Физика*. – 2016. – Т. 11. – № 4. – С. 68-77.

A13. Абзаев, Ю. А. Моделирование структурного состояния аморфных фаз наноразмерного SiO<sub>2</sub>, синтезированного различными методами / Абзаев Ю. А., Сызранцев В. В., Бардаханов С. П. // *Физика твердого тела*. – 2017. – Т. 59. – № 9. – С. 1850-1854. – DOI 10.21883/FTT.2017.09.44860.428

A14. Абзаев, Ю. А. Моделирование структурного состояния аморфных фаз наноразмерного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> разных методов синтеза / Абзаев Ю. А., Сызранцев В. В., Бардаханов С. П. // *Известия вузов. Физика*. – 2017. – Т. 60. – № 3. – С. 129-135.

A15. Syzrantsev, V. V. Features of surface structures of alumina and titanium dioxide nanoparticles produced using different synthesis methods / Syzrantsev V. V.,

Paukshtis E. A., Larina T. V., Chesalov Ju. A., Bardahanov S. P., Nomoev A. V. // Journal of Nanomaterials. – 2018. – Т. 2018. – С. 2065687. – DOI 10.1155/2018/2065687

A16. Завьялов. А. П. Модель присоединенного слоя для описания вязкости наножидкости / Завьялов А. П., Сызранцев В. В., Зобов К. В., Тананаев И. Г., Труфанов Д. Ю., Бардаханов С. П. // Сибирский физический журнал. – 2017. – Т. 12. – № 2. – С. 85-99. – DOI 10.25205/2541-9447-2017-12-2-85-99.

A17. Syzrantsev, V. V. The different fractal structure of oxide nanopowders depending on the method of production / Syzrantsev V. V., Vikulina L. S., Bardakhanov S. P., Nomoev A. V. Kopanitsa N. O. Abzaev Y. A., Demyanenko O. V. // Solid State Phenomena. – 2018. – Т. 271. – С. 124-132. – DOI 10.4028/www.scientific.net/SSP.271.124.

A18. Nomoev, A. Deformations of microindentations on glassy epoxy mixed with silica nanoparticles / Nomoev A. V., Sanditov D. S., Syzrantsev V. V., Radnaev B. R., Schreiber M. // Physica B: Condensed Matter. – 2019. – Т. 560. – С. 23-27. – DOI 10.1016/j.physb.2019.02.024

A19. Nomoev, A. V. Special aspects of the thermodynamics of formation and polarisation of Ag/Si nanoparticles / Nomoev A. V., Torhov N. A., Khartaeva E. C., Syzrantsev V. V., Yumozhapova N. V., Tsyrenova M. A., Mankhirov V. N. // Chemical Physics Letters. – 2019. – Т. 720. – С. 113-118. – DOI 10.1016/j.cplett.2019.02.015

A20. Yumozhapova, N. V. Formation of metal/semiconductor Cu-Si composite nanostructures / Yumozhapova N. V., Nomoev A. V., Syzrantsev V. V., Khartaeva E. C. // Beilstein Journal Nanotechnology. – 2019. – № 10. – С. 2497-2504. – DOI:10.3762/bjnano.10.240

A21. Сызранцев, В. В. Моделирование структурного состояния аморфных фаз наноразмерного SiO<sub>2</sub> / Сызранцев В. В., Абзаев Ю. А. // Известия вузов. Физика. – 2019. – Т. 62. – № 12. – С. 49-54. – DOI 10.17223/00213411/62/12/49

A22. Лыгденов, В. Ц. Исследование влияния наночастиц диоксида кремния на свойства лакокрасочного покрытия из перхлорвиниловой эмали / Лыгденов В. Ц., Сызранцев В. В., Бардаханов С. П., Энктор Л., Тувжаргал Н., Паукштис Е. А., Ларина Т. В. // Прикладная механика и техническая физика. – 2020. – Т. 61. – № 5(363). – С. 246-254. – DOI 10.15372/PMTF20200525

A23. Syzrantsev, V. V. Structural, surface and optical properties of nanoalumina produced by various ways / Syzrantsev V. V., Larina T. V., Abzaev Yu. A., Paukstis E. A., Kostyukov A. I. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Т. 1000(1). – С. 012001. – DOI 10.1088/1757-899X/1000/1/012001.

A24. Syzrantsev, V. V. Surface polymorphism of silica nanoparticles / Syzrantsev V. V., Paukstis E. A., Larina T. V. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Т. 1008(1). – С. 012030. – DOI: 10.1088/1757-899X/1008/1/012030

A25. Nomoev, A. V. Adhesion of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer Filled with Tarkosil Silica Nanoparticles / Nomoev A. V., Syzrantsev V. V., Bardakhanov S. P., Romanov N. A., Khartaeva E. C., Gaponenko V. R., Radnaev B. R. // Journal of Engineering Thermophysics. – 2021. – Т. 30. – № 1. – С. 40-50. – DOI 10.1134/S1810232821010045

A26. Анализ вариации свойств поверхности наночастиц SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученных разными методами / Сызранцев В.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2022. – Т. 24. – № 3. – С. 369-378. – DOI 10.17308/kcmf.2022.24/9860

A27. Syzrantsev, V. V. The nanofluids' viscosity prediction through particle-media interaction layer / Syzrantsev V.V., Arymbaeva A.T., Zavjalov A.P., Zobov K.V. // Materials Physics and Mechanics. – 2022. – Т. 48. – № 3. – С. 386-396. – DOI 10.18149/MPM.4832022\_9

A28. Сызранцев, В. В. Роль структуры поверхности наночастиц в упрочнении ими эпоксидной смолы / Сызранцев В.В. // Наноиндустрия. – 2022. – Т. 15. – № 6(116). – С. 346-353. – DOI 10.22184/1993-8578.2022.15.6.346.353

A29. Syzrantsev, V.V. Comparative study of surface acid-base properties of SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles prepared by different methods / Syzrantsev V.V., Mjakin S.V., Katashev P.A. // *Glass Physics and Chemistry*. – 2022. -Vol.48. №6. -С. 636–641. DOI: 10.1134/S1087659622800082

A30. Сызранцев, В.В. Деформационные свойства отвержденной эпоксидной смолы с наночастицами SiO<sub>2</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, различных методов синтеза / Сызранцев В.В. // *Materials Physics and Mechanics*. – 2023. – Т.51. – №1: – С. 10-18. DOI: 10.18149/MPM.5112023\_2.

A31. Сызранцев, В.В. Улучшение свойств полимерной эпоксидной матрицы добавками наноксидов алюминия и кремния / Сызранцев В.В. // *Цветные металлы*. – 2023. – №8. – С. 34 – 38.

#### Прочие публикации

Завьялов, А.П. Модели взаимодействия наночастиц диоксида кремния с полимерными материалами / Завьялов А.П., Брусенцева Т.А., Викулина Л.С., Бардаханов С.П., Чимытов Т.А., Сызранцев В.В. // *Наноиндустрия*. – 2013. – № 1. – С. 32-37.

Брусенцева, Т.А. Влияние модификации поверхности нанопорошков на механические свойства композитных материалов на основе эпоксидных смол / Брусенцева Т.А., Зобов К.В., Филиппов А.А., Базарова Д.Ж., Лхасаранов С.А., Чермошенцева А.С., Сызранцев В.В. // *Наноиндустрия*. – 2013. – № 3. – С. 24-31.

Brusentseva, T.A. Technology of obtaining nanocomposites on the basis of an epoxy binder and a nano-sized filler / Brusentseva T.A., Filippov A.A., Syzrantsev V.V. // *Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods and Technologies*. – 2013. –Т. 7. часть 2. – С. 397-405.

Zharkova, G.M. Enhancing the luminophore emission of chiral polymer-dispersed liquid crystals / Zharkova G.M., Petrov A.P., Kovrizhina V.N., Syzrantsev V.V. // *J. of Luminescence*. – 2018. – Т. 194. – С. 480-484.

Nomoev, A.V. Composite nanoparticles: Applications, creation mechanism, properties / Nomoev A.V., Syzrantsev V.V., Yumozhapova, N.V., Torkhov N.A., Zobov K.V. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – T. 704(1). – C. 012018.