

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.72.05

ФОРМЫ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ И В ОБЪЕМЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

© 2021 г. Г. П. Панасюк^а, И. В. Козерожец^{а, *}, И. Л. Ворошилов^а, Ю. Д. Ивакин^б,
В. И. Привалов^а, М. Н. Данчевская^б

^аИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: irina135714@yandex.ru

Поступила в редакцию 09.12.2020 г.

После доработки 03.01.2021 г.

Принята к публикации 11.01.2021 г.

Методами термогравиметрии, масс-спектрометрии, ЯМР ^1H , ^{29}Si , ИК-спектроскопии исследованы термодинамические характеристики и определен механизм испарения воды из структуры кремнезема в интервале температур 100–1000°C. Показано, что на поверхности и в объеме частиц кремнезема присутствует жидкая, поверхностно-связанная и молекулярно-дисперсная вода. Показана роль различных $(\text{OH})_n$ -групп в процессе изменения структуры кремнезема при термической и термопаровой обработке. Предложен способ получения безводного кремнезема, используемого в производстве высококачественного кварцевого стекла.

Ключевые слова: кремнезем, термическая обработка, термопаровая обработка, энтальпия испарения воды с поверхности кремнезема, координационное число атома кремния

DOI: 10.31857/S0044457X21050123

ВВЕДЕНИЕ

Вода в дисперсных оксидах представляет собой термодинамически сложную систему, зависящую от свойств исходных оксидов (размера частиц, удельной площади поверхности, морфологии, состава примесей и др.) [1–5]. В свою очередь, свойства получаемых оксидных материалов при их синтезе в водной среде, в частности при гидротермальной и термопаровой обработке, зависят от формы воды, включенной в их структуру. При этом решающую роль в процессе формирования образующегося материала играет соотношение различных типов водородных связей между молекулами воды и связи между молекулами воды и элементами металлокислородного скелета оксида [3–7]. Для диоксида кремния это взаимодействие между силанольными >Si-OH , силандиольными >Si(OH)_2 , силантриольными -Si(OH)_3 и силоксановыми $\text{>Si-O-Si<}<$ группами и молекулами воды на поверхности и в объеме диоксида кремния [8, 9]. Особенно результативным для управления свойствами получаемых материалов является взаимодействие между кремнекислородным скелетом оксида и кластерами воды реакционной среды, что принципиально влияет на такой важнейший термодинамический параметр материала, как теплота испарения [10]. Это связано с тем, что процесс испарения в общем

случае состоит из двух составляющих его процессов: перехода молекул воды через границу системы вода–пар и образования молекул воды в жидкой фазе путем разрушения кластерной структуры воды [11–13]. Эти процессы существенно зависят от параметров системы: температуры, давления, состава примесей, причем именно кластерная структура воды чрезвычайно чувствительна к составу примесей [14]. Так, авторами [15] при изучении свойств “аномальной” воды выявлена зависимость теплоты испарения воды от примесей на уровне 10^{-4} мас. %. Состав примесей во многом определяет “аномальные” свойства воды, в том числе вязкость и теплопроводность [15], что в настоящее время является предпосылкой для создания нового научно-инженерного направления, направленного на синтез и изучение свойств нанофлюидов. Нанофлюиды представляют собой микросуспензии, содержащие примеси в диапазоне от 10^{-4} до 1 мас. % со средним размером частиц на уровне 40 нм. При этом свойства нанофлюидов могут составлять до 50% от табличных значений [16–20]. В этом плане наблюдается общность между свойствами воды в дисперсных оксидах и свойствами воды в нанофлюидах, что обуславливает пристальное внимание к этим объектам и большое число работ в этой области [1–9, 16–20]. Так, в работе [16] приведена зависимость изменения теплопроводности и вяз-

кости нанофлюидов от концентрации наночастиц. Установлено, что при увеличении концентрации наночастиц в растворе теплопроводность и вязкость нанофлюидов увеличиваются.

В работе [16] исследовано изменение значения энтальпии испарения воды методом ТГА из нанофлюидов с содержанием наночастиц Al_2O_3 и TiO_2 в диапазоне 0.01–1 мас. % с размером частиц 13, 20 и 80 нм. Установлено, что чем выше объемная концентрация нанофлюида и чем больше размер наночастиц Al_2O_3 , тем меньше значение энтальпии испарения воды. Схожая закономерность присутствует и для нанофлюидов, содержащих частицы TiO_2 .

Также значительно вырос интерес к изучению физико-химических свойств воды в тонких слоях, прилегающих к поверхностям раздела фаз, которая получила название поверхностно-связанной воды. Свойства ее существенно отличаются от свойств обычной жидкой воды. Интерес к этой форме воды определяется ее ролью в физико-химических процессах (адсорбция, катализ, процессы коллоидной химии), но главным образом ее важнейшей ролью в биологических процессах. Теоретически и экспериментально свойства поверхностно-связанной воды исследованы в работах [1–7, 10, 21]. Роль поверхностно-связанной воды в биологических системах рассмотрена в работах [21–23]. Отличие свойств поверхностно-связанной воды от свойств объемной воды определяется главным образом свойствами поверхности, наличием в ней полярных групп, способных образовывать водородные связи; наличием поверхностных ионов; геометрией поверхности и др. Под влиянием поверхностных сил происходит перестройка трехмерной сетки структуры воды. Модификация водного слоя определяется природой и числом поверхностных атомов, способных образовывать водородные связи с молекулами воды.

Свойства поверхностно-связанной воды (теплоемкость, вязкость, плотность, электропроводность, селективная адсорбция) исследовались в работах [3–7, 10]. Наибольший интерес представляет непосредственное экспериментальное определение термических свойств поверхностно-связанной воды, в частности энтальпии и энергии активации испарения; однако ввиду значительных экспериментальных трудностей таких исследований проведено мало. В работе [15] для структурно модифицированной воды, полученной в кварцевых капиллярах, было определено значение давления пара над поверхностью столбика модифицированной воды и зафиксировано существенное уменьшение значения равновесного давления пара. Определенная по температурной зависимости длины столбика жидкости теплота испарения в области 200°C составила в среднем 6 ± 1 ккал/моль. В работах [24–26] на основе ана-

лиза экспериментальных данных по физическим свойствам поверхностно-связанной воды предложена модель ее структуры. Модель основывается на бимодальной функции распределения энтальпии для жидкой воды, рассчитанной из экспериментальных данных по теплоемкости. Распределение энтальпии имеет вид бимодальной функции с максимумами ~1 и 3 ккал/моль, что позволило автору постулировать двухструктурную модель жидкой воды и считать, что поверхностно-связанная вода обогащена льдообразной компонентой, для которой доля молекул, связанных четырьмя водородными связями, повышается от 0.1 в объемной воде до 0.4 в связанной [25].

Кремнезем (диоксид кремния SiO_2) представляет собой неорганический полимер корпускулярного строения. Для кристаллических модификаций кремнезема валентные углы между атомами кремния и кислорода являются фиксированными и определяют строение и свойства этих модификаций. В то же время для аморфного кремнезема значение валентных углов колеблется в интервале 120°–180°, что в совокупности с наличием локализованных молекул воды приводит к разупорядоченности его структуры. В значительной мере свойства аморфного кремнезема определяются характером надмолекулярных образований – размером флоккулов, их симметрией, регулярностью расположения и др. Наличие воды в структуре кремнезема связано как с методом его получения, так и с изменением его структуры при последующей обработке. Взаимодействие воды с гидроксильными группами на поверхности и в объеме кремнезема приводит к ее структурной модификации, т.е. к образованию поверхностно-связанной воды. Таким образом, в аморфном кремнеземе могут присутствовать следующие структурные элементы: кремнекислородный скелет, образованный трехмерными сетками силоксановых связей, гидроксильные группы $(\text{OH})_n$ у атомов кремния и молекулы воды, локализованные на различных участках кремнекислородного скелета.

К настоящему времени нет однозначной картины строения гидратированного кремнезема. Несмотря на большое количество исследований, посвященных этому вопросу [27–31], остаются неясными структура, место и характер локализации воды на поверхности и в объеме кремнезема, относительное количество силанольных, силандиольных, силантриольных и силоксановых групп, координация атомов кремния, содержащих группы $(\text{OH})_n$, характер взаимного возмущения силанольных групп и их взаимодействие с молекулами или кластерами воды.

Настоящая работа посвящена исследованию форм воды на поверхности и в объеме гидратированного диоксида кремния и выявлению роли

различных (ОН)_n-групп в процессе изменения структуры кремнезема при термической и термopаровой обработке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали кремниевую кислоту марки “ч. д. а.”, кремнезем производства Ангарского завода химических реактивов марки “ос. ч. 14-4”, а также образцы кремнезема, синтезированные путем гидролиза реактивов производства ПАО “Химпром” (Новочебоксарск): силиката натрия (Na₂SiO₃), тетрахлорида кремния (SiCl₄), тетраэтоксисилана (C₂H₅O)₄Si. Для нормирования количества гидроксильных групп и воды образцы прогревали на воздухе в интервале 100–1500°C и подвергали гидротермальной и термopаровой обработке в лабораторных автоклавах при 150–350°C.

Термогравиметрическое исследование проводили на дериватографах фирм 1000Д МОМ и Rigaku Corporation со скоростью нагрева 10 град/мин в температурном интервале 20–1000°C. В качестве эталона использовали Al₂O₃. ИК-спектры снимали на приборах УР-20 и Spеcord в диапазоне 400–4000 см⁻¹ с использованием таблеток из КВг. Спектры ЯМР ¹H получены на импульсном спектрометре Bruker WP-80 при комнатной температуре (300 К) с рабочей частотой 80 МГц, растворитель и внутренний стандарт – трихлорметан-D; спектры ЯМР ²⁹Si с кросс-поляризацией ²⁹Si–¹H с протонным подавлением во время регистрации сигнала и вращением образца под магическим углом получены на спектрометре Bruker MSL-300 с частотой 15.69 МГц, растворитель и внутренний стандарт – трихлорметан-D. Все химические сдвиги приведены относительно сигнала внешнего эталона тетраметилсилана без учета поправки на объемную магнитную восприимчивость. Методика измерений изложена в работах [10, 32].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При рассмотрении свойств гидратированного кремнезема и идентификации различных форм воды в его структуре одним из основных вопросов является вопрос о координационном числе атома кремния в кремнекислородном скелете. Этот вопрос дискуссионный. По мнению авторов [33, 34], в случае локализации молекул воды около атомов кремния, имеющих не только силоксановые, но и силанольные группы, координационное число кремния должно быть выше по сравнению с апротонными кислородными соединениями кремния. Авторы считают, что в аквагидрокомплексах кремния можно ожидать КЧ = 5 или 6.

Проведенные нами исследования методом спектроскопии ЯМР ²⁹Si показали, что независимо от способа получения и последующей обработки кремнезема в пределах чувствительности метода не удалось зафиксировать координацию кремния, отличную от четверной. Для образцов водного аморфного кремнезема, полученных гидролизом (SiCl₄, Na₂SiO₃ и (C₂H₅O)₄Si), в спектрах ЯМР ²⁹Si наблюдаются три сигнала с химическими сдвигами при –91, –100 и –109 м.д. (рис. 1, кривая 1), которые относятся к силандиольным, силанольным и силоксановым группам соответственно.

Ни в одном образце не было зафиксировано ни силантриольных групп, ни молекул ортокремниевой кислоты Si(OH)₄. Очевидно, что как на поверхности, так и в объеме кремнезема присутствуют только атомы кремния с КЧ = 4. В спектрах образцов, прогретых на воздухе при 1000°C, имеются лишь два сигнала с химическими сдвигами –100 и –109 м.д. (рис. 1, кривая 2), что указывает на исчезновение силандиольных групп и увеличение относительного количества силоксановых связей. Аналогичное действие оказывает термopаровая обработка (рис. 1, кривая 3). Можно предположить, что исчезновение силандиольных групп, сопровождающееся увеличением количества силоксановых связей, происходит в результате взаимодействия силандиольных групп с соседними силанольными или силандиольными группами (схема 1). Затем соседние силандиольные группы рекомбинируют с образованием силоксановых связей.



Схема 1.

Для проведения термогравиметрических исследований образцы кремнезема были получены гидролизом различных прекурсоров (SiCl₄, Na₂SiO₃ и (C₂H₅O)₄Si). Образцы промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при 60°C. Во всех случаях на термогравиметрических кривых фиксировали значительный растянутый эндотермический эффект в диапазоне 90–180°C с максимумом при 135–140°C, который сопровождался потерей веса 5–8 мас. % (табл. 1). Значение энтальпии испарения составляло 8.5–9.5 ккал/моль испарившейся воды, что несколько ниже энтальпии испарения жидкой воды (10 ккал/моль). Можно предположить, что в этом диапазоне происходило испарение различных форм воды, что обуславливало более низкое по сравнению с жидкой водой значение энтальпии испарения.

Для проверки этого предположения было проведено послыное испарение воды с одновременным определением энтальпии испарения. На рис. 2 представлена термогравиметрическая кривая ис-

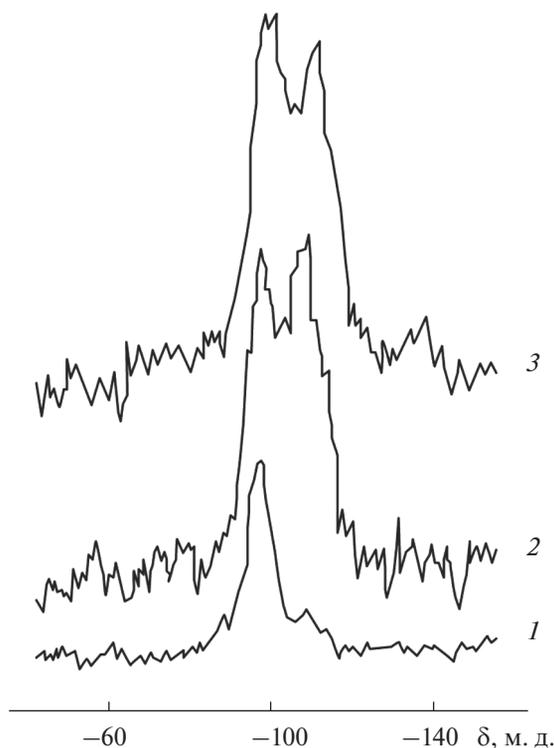


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{29}Si с кросс-поляризацией, протонным подавлением и вращением под магическим углом для кремниевой кислоты: 1 – исходной; 2 – после нагрева в течение 4 ч при 1000°C ; 3 – после термопаровой обработки в течение 4 ч при 350°C .

парения воды из диоксида кремния, полученного гидролизом силиката натрия, со значением удельной поверхности $180 \text{ м}^2/\text{г}$.

Как видно из рис. 2, для образца диоксида кремния, содержащего 9 мас. % воды, при испарении водного слоя из открытых пор вплоть до 1 мас. % энтальпия испарения составляет 10 ккал/моль, что указывает на испарение жидкой воды. Начиная со слоя 1 мас. % энтальпия испарения составляет 5 ккал/моль, что позволяет сделать вывод о том, что в этом диапазоне проис-

ходит испарение воды, связанной водородными связями с силанольными и силандиольными группами поверхности диоксида кремния.

Для исследования состояния воды в объеме диоксида кремния исследуемые образцы были подвергнуты гидротермальной обработке в автоклаве при 180°C в 5 мас. %-ном растворе гидроксида аммония в течение 6 ч. Для этого образца на кривых ДТА фиксировались три эндотермических эффекта с максимумами при 100, 400 и 500°C . Теплота испарения различных форм воды

Таблица 1. Формы воды на поверхности и в объеме диоксида кремния

Кремнезем, полученный гидролизом	$t, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$	Потеря массы, %	$\Delta H_{\text{испарения воды}}, \text{ ккал/моль}$	Форма воды
Na_2SiO_3	90–180	135	5–8	8.5–9.5	Испарение различных форм воды
Na_2SiO_3 (послойное испарение)	90–180	135	9	10	Жидкая
			1	5	Испарение воды, связанной водородными связями с поверхностью SiO_2
Na_2SiO_3 и подвергнутый гидротермальной обработке при 180°C в 5 мас. %-ном растворе NH_4OH в течение 6 ч (послойное испарение)	50–260	250	6	10	Жидкая
	260–500	350	1	5	Кластеры, поверхностно-связанная вода
	500–650	550	0.1	2	Молекулярно-дисперсная

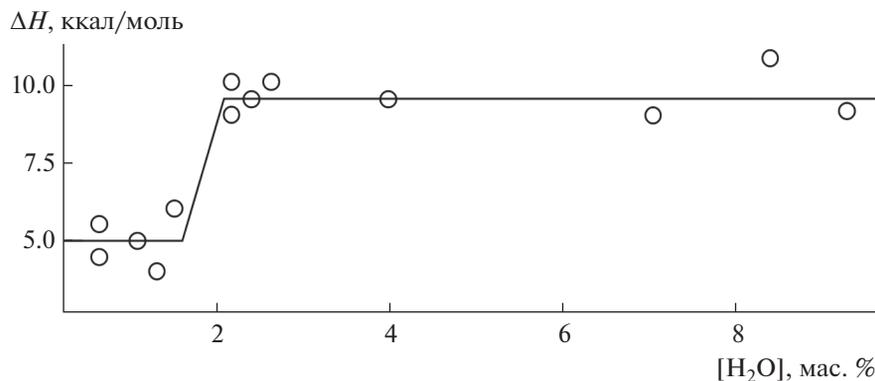


Рис. 2. Зависимость энтальпии испарения воды от концентрации воды на открытой поверхности кремнезема.

составила 8, 5 и 1 ккал/моль. Очевидно, что дегидратация модифицированных образцов кремнезема происходит в трех температурных интервалах: 50–120, 250–500 и 500–1000°C и сопровождается эндотермическими тепловыми эффектами и заметной потерей массы.

В интервале температур 50–120°C происходит испарение воды из открытых пор силикагеля. Общее количество воды, испаряющейся в этом температурном интервале, составляет ~6 мас. % от массы образца. Интегральная теплота испарения составляет ~10 ккал/моль, а энергия активации испарения, определенная по термогравиметрическим кривым методом неизотермической кинетики, в условиях линейного подъема температуры составляет ~10 ккал/моль. Эти данные указывают на то, что в этом интервале испаряется жидкая вода, которая термодинамически не является однородной. Так, после испарения основного количества воды для оставшегося слоя, составляющего 1% от массы образца, теплота испарения составляет ~6 ккал/моль, тогда как интегральная теплота испарения составляет 10 ккал/моль и соответствует теплоте испарения жидкой воды (рис. 2). Испарение во втором температурном интервале наиболее удобно исследовать на образцах, прошедших гидротермальную или термопаровую обработку. Для таких образцов получены три тепловых эффекта: при температурах 250, 350 и 500°C, величина которых составляет 10, 5 и 1 ккал/моль соответственно. Испарение поверхностной воды заканчивается после прогрева в течение 3 ч при 150°C.

Для исходных образцов, содержащих ~6 мас. % воды, спектр ЯМР ¹H при вращении образца под магическим углом дает только одну линию с химическим сдвигом при 5 м.д., а в ИК-спектре присутствует одна широкая полоса в интервале 3200–3800 см⁻¹. После прогрева в течение 3 ч при 150°C в спектре ЯМР ¹H наблюдается широкая линия с химическим сдвигом 2 м.д.; в ИК-спек-

тре фиксируются три широкие разрешенные полосы с максимумами при 3200, 3450 и 3680 см⁻¹. Спектр ЯМР ²⁹Si идентичен спектру исходного образца. Учитывая, что химический сдвиг жидкой воды на поверхности кремнезема составляет 5 м.д., линия с химическим сдвигом 2 м.д. может быть отнесена к поверхностно-связанной воде в объеме глобул. Можно предположить, что структурная модификация воды в объеме кремнезема определяется силандиольными группами, на присутствие которых указывает линия с химическим сдвигом –90 м.д. в спектре ЯМР ²⁹Si.

Для образцов, подвергнутых гидротермальной обработке, в спектре ЯМР ¹H фиксируются две линии с химическими сдвигами 5 и 3 м.д. Прогрев этих образцов в течение 3 ч при 400°C приводит к исчезновению линии 5 м.д. В спектре остается только одна линия при 3 м.д., которую можно отнести к поверхностно-связанной воде, образующейся за счет модификации жидкой воды совместно с силанольными и силаноксидными группами. Характерно, что для этих образцов (как и в кремнеземе, прогретом при 1000°C) в спектре ЯМР ²⁹Si присутствуют только два сигнала с химическими сдвигами при –100 и –109 м.д. примерно одинаковой интенсивности, обусловленные силанольными и силаноксидными группами.

Для образцов, прогретых при 1300°C, в спектре ЯМР ¹H имеется только одна линия с химическим сдвигом ~1 м.д., при этом в ИК-спектре присутствует одна полоса при 3680 см⁻¹. Поскольку поглощение изолированных гидроксильных групп характеризуется в ИК-спектре полосой при 3750 см⁻¹ [10], можно сделать вывод, что высокотемпературная термическая обработка приводит к образованию не свободных силанольных групп, а силанольных групп, около которых локализованы молекулы воды, связанные двумя водородными связями с протоном силанольной группы и кислородом силаноксидной связи.

Проведенные исследования показали, что в аморфном гидратированном кремнеземе как на поверхности, так и в объеме частиц помимо гидроксильных групп и жидкой воды находится вода, структурно модифицированная за счет поверхностных сил. Структурная модификация воды определяется наличием полярных гидроксильных групп как на поверхности частиц кремнезема, так и в их объеме. В зависимости от количества гидроксильных групп у атома кремния (силанольные, силандиольные) характер структурной модификации может существенно изменяться. При взаимодействии молекул воды с гидроксильными группами у атомов кремния происходит образование кластеров поверхностно-связанной воды с несколько более низкой теплотой испарения по сравнению с теплотой испарения жидкой воды (~6 ккал/моль). Эта форма воды может находиться как на поверхности частиц кремнезема (при содержании воды не более 1 мас. %), так и в объеме его частиц. По мере частичного дегидроксилирования структуры кремнезема за счет удаления в первую очередь силандиольных групп характер модификации воды изменяется и определяется взаимодействием с гидроксильными группами. Для этой формы воды теплота испарения значительно ниже и колеблется в интервале 1–3 ккал/моль. Таким образом, для связанной воды в объеме частиц кремнезема характерна высокая энергия активации испарения, указывающая на сравнительную трудность диффузии воды из объема кремнеземных частиц.

В работах [35–39] методом машинного эксперимента показано, что локальная плотность воды в объеме, ограниченном плоскими поверхностями, осциллирует вдоль направления, перпендикулярного к ограничивающей поверхности, затухая на некотором расстоянии от твердой подложки, что может привести к изменению структуры водородных связей и, как следствие, к модификации воды. Континуальное строение воды переходит в дискретное кластерное строение, в котором размеры кластеров определяются областями однородности. Водородные связи молекул воды в одном слое обладают большей энергией, чем в различных слоях.

Результаты исследования термодинамических свойств водных кластеров представлены в работах [35, 36]. Определенная масс-спектрометрическим методом энтальпия образования димера воды составляет 4.2 ккал/моль, а средняя энтальпия, приходящаяся на 1 молекулу воды, равна 2.1 ккал/моль. Энтальпия присоединения молекулы воды к димеру составляет 6.7 ккал/моль, а средняя энтальпия одной молекулы в тримере равна 3.6 ккал/моль, что в 1.7 раза выше, чем для димера. Для тетрамера средняя энтальпия одной молекулы составляет 8.4 ккал/моль, для пентаме-

ра – 9.4 ккал/моль, что близко к энтальпии испарения чистой воды.

Сопоставление полученных нами результатов с приведенными литературными данными показывает, что в гидратированном кремнеземе на поверхности (в открытых порах) находится жидкая вода. В процессе прогрева образца по мере удаления воды до содержания ~1 мас. % начинает существенно проявляться ее модификация за счет поверхностных гидроксильных групп. Полученное нами значение теплоты испарения ~6 ккал/моль позволяет на основе данных работ [35–37] сделать вывод, что на поверхности кремнезема при содержании меньше 1 мас. % вода присутствует в виде димеров. В объеме частиц кремнезема, по-видимому, существуют кластеры с различным количеством молекул воды, на что указывает наличие в ИК-спектре трех разрешенных полос (3200, 3450, 3680 см⁻¹) в области валентных колебаний гидроксильных групп и интенсивной полосы при 1640 см⁻¹ деформационных колебаний молекул воды. Протонный обмен между молекулами воды и гидроксильными группами определяет усредненный химический сдвиг в спектре ЯМР ¹H со значением 2 м.д. Удаление из объема частиц единичных молекул воды, связанных с силанольными и силоксановыми группами, кинетически чрезвычайно затруднено, на что указывает высокое значение энергии активации испарения. По этой причине данная форма воды присутствует в кремнеземе вплоть до его плавления и даже в кварцевом стекле (полоса при 3680 см⁻¹). В то же время низкое значение энтальпии испарения (~1 ккал/моль при 500°C) указывает на сравнительно слабую связь этих молекул в объеме частиц кремнезема. Таким образом, в объеме частиц кремнезема могут присутствовать жидкая вода, поверхностно-связанная вода в виде кластеров и вода в молекулярно-дисперсном состоянии, т.е. связанная водородными связями с протонами силанольных групп и кислородом силоксановых связей.

Если строение поверхностного гидратного покрова кремнезема имеет большое значение для таких процессов, как катализ и адсорбция, то энергетическое состояние воды в объеме частиц имеет решающее значение для процессов модификации структуры кремнезема при термической и термопаровой обработке. Полученные результаты важны для получения на основе кремнезема новых материалов с заданными свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована энтальпия и механизм испарения воды из структуры кремнезема в интервале температур 100–1300°C. Показано, что на поверхности и в объеме частиц кремнезема присутствует

жидкая, поверхностно-связанная и молекулярно-дисперсная вода. Показана роль различных (ОН)_n-групп в процессе изменения структуры кремнезема при термической и термопаровой обработке.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 9. P. 929. <https://doi.org/10.1134/S0020168519090139>*
2. *Panasyuk G.P., Kozerozhets I.V., Semenov E.A. et al. // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 9. P. 920. <https://doi.org/10.1134/S0020168519090127>*
3. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1529. <https://doi.org/10.1134/S0036023620100149>*
4. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 9. P. 1384. <https://doi.org/10.1134/S0036023620090090>*
5. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al. // Inorg. Mater. 2020. V. 56. № 7. P. 716. <https://doi.org/10.1134/S0020168520070092>*
6. *Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 54. № 3. P. 465. <https://doi.org/10.1134/S0040579520030082>*
7. *Panasyuk G.P., Belan V.N., Voroshilov I.L. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 4. P. 415. <https://doi.org/10.1134/S0040579513040143>*
8. *Mutahi M.W., Nittoli T., Guo L.X. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. № 25. P. 7363. <https://doi.org/10.1021/ja026158w>*
9. *Libanov V.V., Kapustina A.A., Shapkin N.P. et al. // Silicon. 2019. V. 11. № 3. P. 1489. <https://doi.org/10.1007/s12633-018-9969-y>*
10. *Danchevskaya M.N., Kreisberg V.A., Rakcheev V.R. et al. // Inorg. Mater. 1999. V. 35. № 10. P. 1060.*
11. *Okada S., Ohsaki S., Nakamura H. et al. // Chem. Eng. Sci. 2020. V. 227. № 115938. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2020.115938>*
12. *Berthias F., Feketeova L., Abdoul-Carime H. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. № 26. P. 18066. <https://doi.org/10.1039/c8cp02657b>*
13. *Calvo F., Berthias F., Feketeova L. et al. // Eur. Phys. J. D. 2017. V. 71. № 5. <https://doi.org/10.1140/epjd/e2017-80062-5>*
14. *Chatterjee K., Dopfer O. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 21. № 45. P. 25226. <https://doi.org/10.1039/c9cp05042f>*
15. *Derjaguin B., Churaev N. // Nature. 1973. V. 244. P. 430. <https://doi.org/10.1038/244430a0>*
16. *Tso C.Y., Chao Christopher Y.H. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2015. V. 84. P. 931. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.01.090>*
17. *Tso C.Y., Fu S.C., Chao Christopher Y.H. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2014. V. 70. P. 202. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.10.077>*
18. *Tso C.Y., Chan K.C., Chao Christopher Y.H. et al. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2015. V. 85. P. 343. <https://doi.org/10.1016/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2015.02.005>*
19. *Lee H.H., Fu S.C., Tso C.Y. et al. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2017. V. 105. P. 230. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.09.093>*
20. *Siddiqui F.R., Tso C.Y., Fu S.C. et al. // Int. J. Heat Mass Transfer. 2020. V. 153. № 119618. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119618>*
21. *Ye Q.L., Eves R., Campbell R.L. et al. // Biochem. J. 2020. V. 477. № 17. P. 3271. <https://doi.org/10.1042/BCJ20200539>*
22. *Igarashi T., Hoshi M., Nakamura K. et al. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 7. P. 4196. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00423>*
23. *Symington A.R., Molinari M., Moxon S. et al. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 6. P. 3577. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09046>*
24. *Bakker H.J., Skinner J.L. // Chem. Rev. 2010. V. 110. № 3. P. 1498. <https://doi.org/10.1021/cr9001879>*
25. *Мантрова Г.М. // Биомед. Радиоэлектроника. 1999. № 7. С. 58.*
26. *Napari I., Laaksonen A. // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. № 12. P. 5485. <https://doi.org/10.1063/1.479809>*
27. *Zhou Y., Zheng H.J., Qiu Y.W. et al. // Front. Mater. 2020. V. 7. № 127. <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00127>*
28. *Cretu A., Mattea C., Stapf S. et al. // Mol. Phys. 2019. V. 117. № 7–8. P. 1006. <https://doi.org/10.1080/00268976.2018.1513581>*
29. *Wu Y.P., Wang T. // J. Colloid Interface Sci. 2015. V. 448. P. 100. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.02.020>*
30. *Rager B., Krysztafkiewicz A. // Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp. 1997. V. 125. № 2–3. P. 121. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(97\)00063-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(97)00063-0)*

31. *Turov V.V., Leboda R., Bogillo V.I.* // *Langmuir*. 1997. V. 13. № 5. P. 1237.
<https://doi.org/10.1021/la951565p>
32. *Lazarev V.B., Panasyuk G.P., Voroshilov I.L. et al.* // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996. V. 35. № 10. P. 3721.
<https://doi.org/10.1021/ie950404d>
33. *He N., Xie H.B., Ding Y.H.* // *J. Comput. Chem.* 2008. V. 29. № 11. P. 1850.
<https://doi.org/10.1002/jcc.20959>
34. *Chen Y.Z., Feng X.L., Chen J. et al.* // *Phys. Rev. B*. 2019. V. 99. № 18. At. 184106.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.184106>
35. *Reddy S.K., Straight S.C., Bajaj P. et al.* // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 145. № 19. At. 194504.
<https://doi.org/10.1063/1.4967719>
36. *Shevkunov S.V.* // *Colloid J.* 2016. V. 78. № 2. P. 257.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X16020137>
37. *Karthikeyan S., Kim K.S.* // *Mol. Phys.* 2009. V. 107. № 8–12. P. 1169.
<https://doi.org/10.1080/00268970902784900>
38. *Ju X.H., Xiao J.J., Xiao H.M.* // *J. Mol. Struct.: Theor. Chem.* 2003. V. 626. P. 231.
[https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(03\)00124-6](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(03)00124-6)
39. *Kreisberg V.A., Ivakin Y.D., Danchevskaya M.N.* // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. № 2–3. P. 508.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.09.031>