

На правах рукописи



Скорикова Ниёле Станиславовна

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЁМНЫХ ПОРОШКОВ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Петрозаводск – 2015

Работа выполнена на кафедре физики твердого тела физико-технического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Петрозаводский государственный университет» (ФГБОУ ВПО ПетрГУ)

Научный руководитель

доктор физико-математических наук, доцент,
профессор ФГБОУ ВПО ПетрГУ,
Фофанов Анатолий Дмитриевич

Официальные оппоненты

доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией
структурных методов исследования Федерального государственного
бюджетного учреждения науки Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук,
Цыбуля Сергей Васильевич

кандидат физико-математических наук, научный сотрудник
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт
геологии Карельского научного центра Российской академии наук,
Ивашевская Светлана Николаевна

Ведущая организация

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»

Защита состоится «3» апреля 2015 г. в 15:15 на заседании диссертационного
совета Д 212.190.06 в ФГБОУ ВПО ПетрГУ по адресу: 185910, Петрозаводск,
пр. Ленина, д.33, ауд. 221

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО ПетрГУ и на
сайте <http://dssp.petrstu.ru/ds/>.

Автореферат разослан: «__» февраля 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат физико-математических наук

Пикулев В.Б.

Общая характеристика работы

Актуальность тематики

Материалы, находящиеся в аморфном состоянии, являются предметом многих современных теоретических и экспериментальных исследований. Особый интерес представляет собой высокодисперсный аморфный кремнезем, который обладает комплексом свойств, позволяющих широко его использовать как активный наполнитель для полимерных и смазочных материалов, сорбентов в хроматографии, а также в биотехнологии, медицине, фармацевтике и сельском хозяйстве [1-3]. На базе высокодисперсных кремнеземных порошков, синтезированных на основе жидкого стекла (ЖС), создаются новые машиностроительные материалы с повышенными физико-механическими характеристиками [4-9]. Одним из методов кардинального изменения свойств кремнезема является его химическое модифицирование [10-13], позволяющее синтезировать порошки с новыми свойствами. При этом золь-гель технология, где исходные компоненты совмещаются в растворе, как метод получения модифицированных материалов на основе ЖС, представляет особый интерес в виду простоты технологического процесса и экологической чистоты, а также возможности использования доступных и недорогих компонентов.

Получение материалов со строго заданными свойствами всегда связано с четким пониманием особенностей их структуры. В этой связи изучение структурных изменений в высокодисперсных кремнеземных порошках, синтезированных на основе жидкого стекла, при их модифицировании различными добавками является актуальной научно-технической задачей.

Продукты золь-гель синтеза могут представлять собой сложные многоуровневые нанокомпозиты, которые структурируются в виде сложных иерархически организованных систем. При этом на низшем масштабном уровне формируются фрактальные частицы, которые, в свою очередь, являются кирпичиками для формирования агрегатов более высокого уровня и т.д. [11]. Анализ структурного состояния таких систем намного сложнее, чем простейших объектов. Дополнительные трудности прибавляет и тот факт, что синтезированные материалы зачастую являются некристаллическими объектами.

Одним из наиболее перспективных методов исследования структуры некристаллических материалов является метод рентгеновской дифракции, позволяющий рассчитать кривые распределения парных функций, характеризующие распределение электронной плотности в материале. Метод анализа парных функций с целью получения структурных характеристик исследуемого объекта является далеко не тривиальной задачей. В частности, это связано тем, что кривая радиального распределения дает одномерную информацию о взаимном расположении атомов, позволяя рассчитать радиусы

и дисперсию радиусов координационных сфер, координационные числа и найти дальность корреляции в расположении атомов. Переход от одномерной информации к трехмерной требует привлечения методов компьютерного эксперимента для создания моделей пространственного расположения атомов в областях когерентного рассеяния (ОКР) или областях ближнего упорядочения.

Целью данной работы является получение и анализ структурных характеристик исходных и модифицированных образцов ксерогелей методами рентгеноструктурного анализа и компьютерного моделирования.

В рамках указанной цели решались следующие **задачи**:

1. Определение характеристик ближнего порядка в расположении атомов образцов ксерогелей на основе ЖС, в исходном состоянии и после модифицирования солями кобальта, никеля, железа и титана.
2. Построение структурных моделей ОКР исследуемых ксерогелей. Отбор наиболее вероятных моделей на основании сравнения полученных экспериментальных кривых рассеяния и функций радиального распределения атомов с теоретически рассчитанными для структурных моделей.
3. Анализ характера структурных изменений при введении в состав жидкого стекла различных типов модификаторов.

Научная новизна работы заключается в том, что:

– впервые определены количественные характеристики ближнего порядка (координационные числа, радиусы координационных сфер) ксерогелей на основе жидкого стекла в исходном состоянии и после их модификации солями кобальта, никеля, титана и железа;

– впервые установлено, что структурно-неоднородное состояние ксерогелей на основе жидкого стекла, модифицированных солями металлов, может быть описано моделью механической смеси ультрамалых кристаллитов различных фаз, размеров и формы;

– впервые показано, что ионы кобальта слабо проникают в кремнекислородную матрицу ксерогелей на основе жидкого стекла;

– впервые установлено, что катионы натрия в процессе модифицирования взаимодействуют с анионами солей, чем вызывают возрастание доли ОКР, обедненных натрием.

Научно-практическая значимость работы

Полученные в диссертационной работе результаты могут быть использованы для воссоздания реальной картины структурных изменений, происходящих при изготовлении композиционных материалов в различных технологических условиях, а также при модифицировании разнообразными добавками. В ходе работы продемонстрирована возможность успешного применения к изучению структуры многокомпонентных некристаллических

систем метода Уоррена-Финбака в сочетании с методами компьютерного моделирования. Кроме того, отдельные части диссертационной работы могут быть использованы в учебном процессе, например, для расширения лекционного материала по курсу «Структура и дефекты в аморфных материалах».

Положения, выносимые на защиту:

1. Количественные характеристики ближнего порядка (координационные числа, радиусы координационных сфер) высокодисперсных кремнеземных порошков, синтезированных на основе ЖС $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, модифицированных солями кобальта, никеля, железа и титана.
2. Изменения характеристик ближнего порядка немодифицированного ксерогеля в зависимости от условий дегидратации и в результате процесса старения.
3. Модели областей ближнего упорядочения исследуемых ксерогелей, анализ характера преобразований структуры при введении в состав жидкого стекла различных типов модификаторов.

Апробация работы

Все основные результаты и выводы, изложенные в диссертации, докладывались на научных семинарах кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета, на международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2011, Гомель), на XLVI Школе ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния (ФКС – 2012, Санкт-Петербург), на 64-ой научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Петрозаводск, 2012), на II Всероссийской молодежной научной конференции «Химия и технология новых веществ и материалов» (Сыктывкар, 2012), на Всероссийской молодежной конференции «Опалоподобные структуры» (Санкт-Петербург, 2012), на II Всероссийской (XVII) молодежной научной конференции «Молодежь и наука на Севере» (Сыктывкар, 2013), а также представлены в научном отчете по выполнению Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 гг.» (№ П801 от 24 мая 2010 г.).

Публикации

По результатам работы опубликовано три статьи в рецензируемых журналах (две из них в журналах из списка, рекомендованного ВАК РФ), тезисы/доклады на шести международных и всероссийских конференциях и семинарах, а также выполнено (в соавторстве) написание научного отчета по проведению научно-исследовательских работ в рамках выполнения федеральной целевой программы. Полный список опубликованных работ приводится в конце автореферата.

Личный вклад автора

Все основные результаты работы получены лично диссертантом. Вклад диссертанта в работу является определяющим.

Структура и объем работы

Содержание работы изложено на **149** страницах, включающих **137** страниц основного текста, **67** рисунков, **22** таблицы. Текст состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, содержащего **122** наименования.

Благодарности

Автор, в первую очередь, выражает благодарность научному руководителю **д.ф.-м.н. доценту А.Д. Фофанову** за поддержку и помощь, оказанную на протяжении всей работы.

Также автор благодарит **к.ф.-м.н. Алешину Л.А.** и **к.ф.-м.н. Осауленко Р.Н.** за помощь, ценные и критические замечания, предложения, выдвигаемые в процессе выполнения исследований; а также всех остальных сотрудников кафедры физики твердого тела Петрозаводского государственного университета, оказавших научную и моральную поддержку в процессе работы над диссертацией.

Кроме того, автор выражает глубокую признательность **Кудиной Е.Ф.** (доктор технических наук, доцент, Институт механики металлополимерных систем НАН Беларуси) за предоставленные образцы и консультативную помощь.

Исследования были поддержаны Федеральной целевой программой «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 гг. № П801 от 24 мая 2010 г., а также Программой стратегического развития на 2012-2016 годы «Университетский комплекс ПетрГУ в научно-образовательном пространстве Европейского Севера: стратегия инновационного развития».

Основное содержание работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения.

Во введении рассматривается актуальность тематики, формулируются и обосновываются цели и задачи работы, излагаются основные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость работы, приводится краткое содержание работы.

Первая глава является обзором ряда литературных данных, имеющихся по тематике работы в настоящее время. Глава включает в себя четыре раздела. В **первом** рассматриваются основные модельные представления о структуре материалов в стеклообразном состоянии и современные методы их исследования. **Второй раздел** представляет обзор исследований атомной структуры систем $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ в кристаллическом и аморфном состояниях.

Показано, что ближний и средний порядок в расположении атомов по-прежнему дискутируется даже для таких, казалось бы, простых систем. Введение модифицирующих добавок только добавляет дополнительный уровень сложности. Вопросы, касающиеся модифицирования жидкого стекла, изложены в **третьем разделе**, при этом особое внимание уделено результатам исследований ближнего порядка в многокомпонентных системах. Детально рассмотрены проблемы, касающиеся изучения локального координационного окружения катионов металлов в аморфных силикатных материалах. Заключительный **четвертый раздел** включает в себя описание современного положения в области компьютерного моделирования структуры аморфных кремнеземов.

Во второй главе представлены основные методики, применяемые в процессе выполнения диссертационной работы. Глава состоит из пяти разделов.

В первом разделе рассмотрена методика приготовления и описание исследуемых образцов. В качестве объектов исследования были взяты металлосиликатные порошки, полученные по золь-гель технологии из систем на основе щелочно-силикатного раствора. Все исследуемые образцы были предоставлены Государственным научным учреждением Институтом механики металлополимерных систем им. В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси (ИММС НАН Беларуси). В качестве щелочно-силикатного раствора использовалось промышленно выпускаемое жидкое стекло – 53% водный раствор силиката натрия (ГОСТ 13078, силикатный модуль $n=2,9\pm 0,1$ плотность $\rho=1,45 \text{ г/см}^3$). Образцы исходных ксерогелей были получены из водного раствора силиката (ВРС) натрия при различных условиях дегидратации до постоянного веса: при 200°C и в условиях микроволнового воздействия. Основной компонент дегидратированного ВРС представляет трисиликат натрия $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$.

Обработку образцов в условиях воздействия микроволнового нагрева (МВН) проводили при частоте $(2463\pm 10) \text{ МГц}$. Для экспериментальных работ использовали СВЧ-печь марки СП-125 с металлической камерой объемом $0,035 \text{ м}^3$. Выходная мощность $(860\pm 10) \text{ Вт}$, коэффициент пропускания 30%, коэффициент равномерности нагрева – не менее 0,8. Воздействие МВН на исходные растворы проводилось до полной дегидратации системы.

Композиции ЖС-Металл формировали из смесей, полученных при введении в раствор ЖС водных растворов модификатора, в роли которого использовали соли металлов Ti_2O_5 , NiSO_4 , CoSO_4 и FeCl_2 . Полученные смеси отфильтровывали до постоянного значения pH фильтрата, дегидратировали на воздухе и сушили при 325-330 К, после чего диспергировали и просеивали.

Во втором разделе излагается методика проведения рентгеноструктурных исследований. Далее, в **третьем разделе**, дано подробное описание методики обработки получаемых экспериментальных

данных, в частности, изложены метод Уоррена-Финбака и особенности расчета характеристик ближнего порядка (координационных чисел, радиусов координационных сфер) для многокомпонентных некристаллических систем. Расчеты проводились с помощью пакета прикладных программ X-Ray, разработанного на кафедре физики твердого тела Петрозаводского государственного университета.

В четвертом разделе представлена методика построения теоретических картин рассеяния рентгеновских лучей совокупностью разориентированных кластеров атомов. Расчет интенсивности рассеяния основан на модифицированной формуле Дебая:

$$I(S) = \sum_{i=1}^N f_i^2 + \sum_{i=1}^{N_{\max}} (f_{pi}^* f_{qi} + f_{pi} f_{qi}^*) N_{pi} \frac{\sin(Sr_i)}{(Sr_i)} \exp(-0,5\sigma_i^2 S^2). \quad (1)$$

Здесь первое слагаемое описывает независимое рассеяние атомами кластера (N – число атомов в формульной единице, f_i – функция атомного рассеяния i -того атома), а второе обусловлено интерференцией рассеянных волн (f_{pi} , f_{qi} – функции атомного рассеяния для атомов, образующих пару с расстоянием r_i , $N_{\max}$ – число различных межатомных расстояний r_i , N_{pi} – количество пар атомов в кластере, находящихся на одном и том же «среднем» расстоянии r_i друг от друга, σ_i – дисперсия r_i), S – модуль дифракционного вектора.

На основании кривых $I(S)$ рассчитываются S -взвешенная интерференционная функция $H(S)$ и функция радиального распределения плотности вероятности $W(r)$.

Пятый раздел содержит описание методики моделирования ближнего порядка в ксерогелях на основе жидкого стекла методом молекулярной динамики. Для описания межатомных взаимодействий использовался потенциал в форме Борна-Хиггинза-Майера:

$$U_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6}, \quad (2)$$

где r , q_i и q_j – расстояние между ионами сортов i и j и их заряды, A_{ij} , ρ_{ij} и C_{ij} – коэффициенты, значения которых брались из литературных данных.

Третья глава посвящена исследованию ближнего порядка в ксерогелях на основе ЖС в исходном и модифицированном состояниях. **В первом разделе** обсуждается влияние на характер расположения атомов в области ближнего упорядочения для немодифицированных ксерогелей, полученных при двух типах условий дегидратации до постоянного веса: при 200°C и в условиях микроволнового воздействия. В обоих образцах зафиксировано присутствие кристаллической фазы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (номер в картотеке JCPDS - 8-448). Образование данной фазы связано с тем, что водные растворы щелочных силикатов обладают высокой способностью реагировать с углекислым газом

воздуха в процессе хранения, а также в процессе золь-гель перехода из раствора в твердое состояние. Установлено, что в процессе хранения в образцах происходит образование фазы $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (номер в картотеке JCPDS - 29-1447).

На рис. 1 представлены кривые распределения интенсивностей рассеяния (аморфная составляющая) для свежеприготовленных и «состаренных» образцов. Кривые распределения интенсивности рассеяния для образцов качественно отличаются друг от друга только в области дополнительного диффузного максимума при $S < 1 \text{ \AA}^{-1}$. Данный максимум может быть обусловлен рассеянием регулярно расположенными неоднородностями электронной плотности, а воздействие микроволнового нагрева на силикатные системы на стадии перехода золь→гель сопровождается упорядочением неоднородностей электронной плотности. Длительное хранение в лабораторных условиях также приводит к изменению структурного состояния исходных образцов.

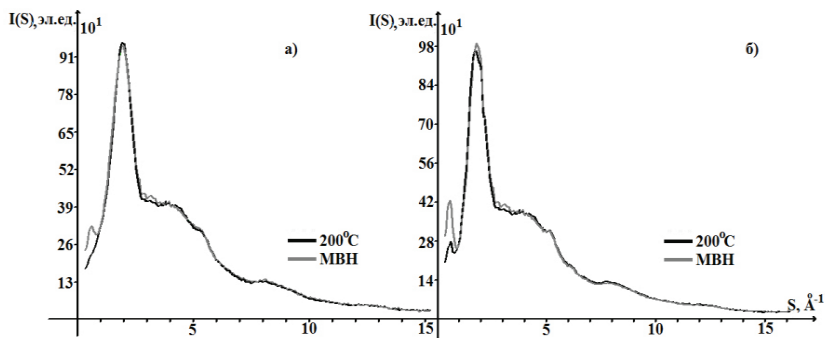


Рис. 1. Нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния исследуемых образцов (аморфная составляющая): а) свежеприготовленных, б) «состаренных». Нормировка проводилась на состав $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$

В работе показано, что ближний порядок в аморфной составляющей обоих образцов соответствует характеру расположения атомов в кристаллической фазе $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (пространственная группа $P2_1/c1$, моноклинная сингония). Резкого различия в значениях радиусов первых координационных сфер и координационных чисел не наблюдается, что говорит о схожести структурного состояния аморфной составляющей образцов. В процессе старения в образцах незначительно возрастает число кислородных соседей около атомов натрия, что может свидетельствовать о дальнейшей релаксации структурного состояния ксерогелей за счет взаимодействия друг с другом ионов, находящихся на вторых и третьих координационных сферах.

Во втором разделе дан анализ структурного состояния ксерогелей на основе ЖС, модифицированных солями кобальта, никеля, титана и железа. Показано, что во всех системах возникают регулярно расположенные неоднородности электронной плотности. При этом, если на дифракционной картине ЖС-Co и ЖС-Ni практически не наблюдается отражений от кристаллических включений, на рентгенограммах ЖС-Ti проявляются более заметные следы линий фаз оксида титана и оксалата натрия, то на рентгенограммах ЖС-Fe наблюдаются уже более интенсивные линии от фаз NaCl и FeO(OH) (см. рис. 2).

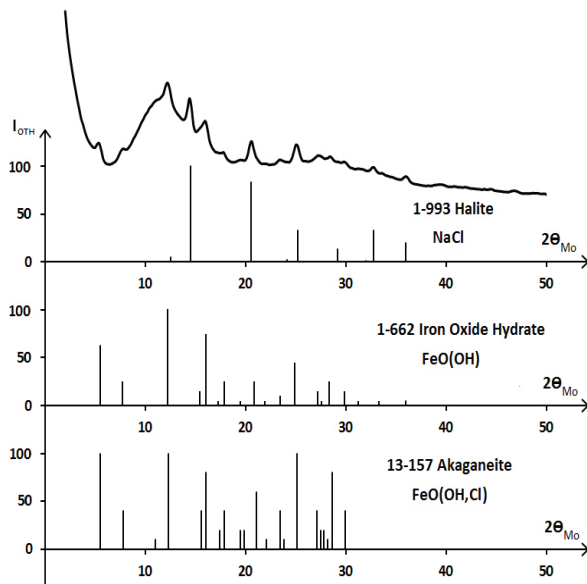


Рис. 2. Рентгенограмма образца ксерогеля на основе жидкого стекла, модифицированного хлоридом железа, в сравнении со штрихдиаграммами фаз NaCl, FeO(OH) и FeO(OH,Cl) (1-993, 1-662 и 13-157 - номера картотеки JCPDS соответственно)

Модификация ЖС солями кобальта и никеля приводит к возрастанию дальности корреляции в расположении атомов. Возникающий ближний порядок отличается от расположения атомов в кристаллических фазах $\text{NaNiSi}_4\text{O}_{10}$ и $\text{NaCoSi}_4\text{O}_{10}$ характером взаимной ориентации координационных многогранников в пространстве. Как следствие, наблюдается уменьшение первого координационного числа для Ni и Co.

Распределение атомов по координационным сферам в системах ЖС-Ti и ЖС-Fe отличается от расположения атомов в соответствующих

кристаллических структурах. В таблице 1 приведены характеристики ближнего порядка, рассчитанные из экспериментальной кривой $D(r)$ для модифицированного оксалатом титана образца ксерогеля.

Таблица 1. Результаты расчета характеристик ближнего порядка для системы ЖС-Ti в сравнении с теоретическими данными, рассчитанными по кристаллическим фазам близкого состава ($\text{Na}_2\text{TiSi}_4\text{O}_{10}$, оксалатам натрия и титана).

Тип сферы	Теоретический расчет		Рассчитанные из экспериментальной кривой $D(r)$		
	$\langle r_{ij} \rangle$, Å	$\langle N_{ij} \rangle$, ат.	r_{ij} , Å	σ_{ij} , Å	$N_{ij} \pm \Delta N_{ij}$, ат.
C-O	1,24	2,0	1,24	0,10	$0,3 \pm 0,1$
Si-O	1,62	4,1	1,62	0,05	$4,1 \pm 0,1$
Ti-O	1,97	6,0	1,99	0,21	$4,6 \pm 0,3$
Na-O	2,44	5,9	2,44	0,09	$4,7 \pm 0,2$
O-O	2,66	5,8	2,69	0,07	$4,0 \pm 0,2$
Ti-C	2,83	7,8	2,88	0,24	$7,6 \pm 0,5$
Si-Si	3,07	4,3	3,04	0,03	$3,7 \pm 0,3$
Na-Ti	3,23	3,5	3,25	0,14	$3,2 \pm 0,3$
Si-Ti	3,34	1,3	3,33	0,15	$0,4 \pm 0,2$
Na-Si	3,58	17,4	3,57	0,20	$9,6 \pm 0,8$
Ti-Ti	3,80	7,4	3,81	0,20	$7,1 \pm 0,8$
Степень расхождения – 3,9%					

Анализ данных таблицы 1 показывает, что при модифицировании ксерогелей на основе ЖС оксалатом титана кремнекислородные тетраэдры сохраняются, однако их взаимная ориентация в пространстве меняется. Изменяется и координационное окружение титана по сравнению с таковым в структурах $\text{Na}_2\text{TiSi}_4\text{O}_{10}$ и оксалате титана: в указанных структурах октаэдрическое окружение титана атомами кислорода ($N_{\text{Ti-O}}=6$). В системе ЖС-Ti координационное число составляет $N_{\text{Ti-O}}=4,6$, то есть ближайшее окружение титана в основном неоктаэдрическое. Следует отметить, что многогранники достаточно сильно искажены, на что указывает высокое значение размытия координационной сферы $\sigma_{\text{Ti-O}}=0,21$ Å. Координационное число на сфере $N_{\text{Na-O}}=4,7$ в исследуемом образце занижено по сравнению с теоретическим $N_{\text{Na-O}}=5,9$, значение которого рассчитывалось с учетом вклада пар атомов C-O(II), вторая кислородная координационная сфера вокруг атомов углерода. Данный вклад составляет порядка 20%. Таким образом, занижение координационного числа может быть обусловлено двумя причинами. Первая - окружение натрия атомами кислорода также оказывается недоформированным по сравнению с таковым в кристаллической фазе $\text{Na}_2\text{TiSi}_4\text{O}_{10}$. Вторая возможная причина – недостаточная сформированность второй координационной сферы

С-О(II). Последнее предположение наиболее вероятно, т.к. вклад уже первой координационной сферы С-О(I) является существенно заниженным (см. таблицу 1).

В методе Уоррена-Финбака характеристики ближнего порядка (координационные числа и радиусы координационных сфер) определяются, исходя из предположения, что система является гомогенной с однородным на субнаноуровне распределением как химического состава, так и структурной организации материала. В кристаллах однородность постулируется: пространство заполняется путем трансляции одной и той же элементарной ячейки. Анализ характеристик ближнего порядка выявил несоответствие последних в исследуемых образцах с таковыми в кристаллических фазах того же химического состава. Возможная причина этого – возникновение концентрационных неоднородностей на субнанометровом уровне.

В четвертой главе в разделе 4.1 предпринята попытка описания этих неоднородностей (как по составу, так и по структурной организации областей ближнего упорядочения) в рамках модели механической смеси ультрамалых кристаллитов различной природы.

Для исходного немодифицированного ксерогеля, полученного дегидратацией при 200°C, наилучший результат был достигнут для случая, когда теоретически рассчитанная кривая распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей представляла собой сумму $I(S)$ трех разных областей когерентного рассеяния в следующем соотношении:

- 0,8 интенсивности рассеяния кластером, состоящим из одной элементарной ячейки $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$;
- 0,2 интенсивности рассеяния кластером α -кварца размером $2 \times 2 \times 2$;
- 0,2 интенсивности рассеяния кластером, состоящим из одной элементарной ячейки α - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Результат в виде экспериментальной кривой $I(S)$ (а) и кривой $I(S)$, рассчитанной для сформированного модельного объекта (б), приведен на рис. 3. Рассчитанный для данного варианта модели структуры фактор недоверности составил 5,2%.

Т.к. точно известен вклад в итоговую кривую распределения интенсивности рассеяния от каждой фазы, то можно рассчитать условные концентрации по формуле:

$$C = \frac{\sum_s (I_{\phi}(S) \cdot S^2)}{\sum_s (I_{\text{сум}}(S) \cdot S^2)} \cdot 100\% \quad (3)$$

где $I_{\phi}(S)$ – кривая распределения интенсивности рассеяния фазой, нормированная на формульную единицу состава данной фазы; $I_{\text{сум}}(S)$ – итоговая кривая распределения интенсивности рассеяния (сумма отдельных составляющих). Суммирование велось по всей области подгонки.

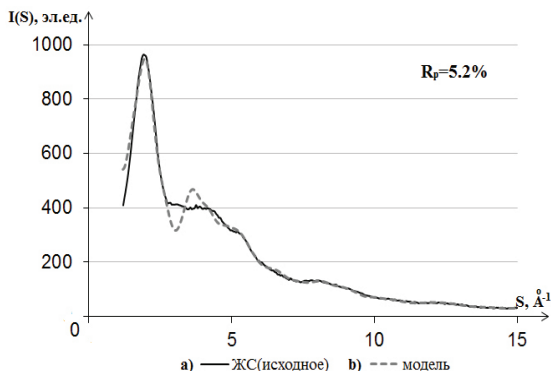


Рис. 3. Кривые распределения интенсивности рассеяния (в электронных единицах) для исходного образца ксерогеля (а) и модельного объекта, представляющего собой совокупность хаотически разориентированных кластеров составов $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, SiO_2 и $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (b).

Рассчитанные для данного варианта модели структуры значения условных концентраций составили: 80% - $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, 5% - $\alpha\text{-SiO}_2$ и 15% - $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Помимо кривых $I(S)$ при подборе модели учитывалось и анализировалось совпадение S -взвешенных интерференционных функций $H(S)$ и распределений парных функций $D(r)$, которые пересчитывались в функции радиального распределения плотности вероятности нахождения частиц на расстоянии r от атома, выбранного за начальный, $W(r)$.

По аналогии были подобраны модели ксерогелей на основе ЖС, модифицированных солями металлов. Для системы ЖС-Со на основании сравнения картин рассеяния, рассчитанных для различных модельных кластеров, с экспериментальной кривой было установлено, что модель «механической смеси» может состоять из кристаллитов состава $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, SiO_2 (α -кварц, кристобалит и тридимит) и $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (α - и β -модификации) и оксида кобальта CoO двух полиморфных модификаций (типа NaCl и типа вюртцита). Варьированием форм и размеров указанных кластеров, а также коэффициентов для расчета итоговой $I(S)$, была подобрана модель, условные концентрации для которой равны: 17% - $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, 10% - $\alpha\text{-SiO}_2$, 20% - $\alpha\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 9% - $\beta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, 35% - CoO (типа вюртцита) и 9% - CoO (типа NaCl). На рис. 4 приведены кривые $I(S)$ экспериментального образца ЖС-Со (а) и сформированного модельного объекта (b). Для данного варианта модели структуры профильный фактор недоверности составил 5,1 %.

На рис. 5 приведены S -взвешенные интерференционные функции $H(S)$ для образца ксерогеля, модифицированного кобальтом (кривая 1), и модельного объекта, представляющего собой совокупность хаотически

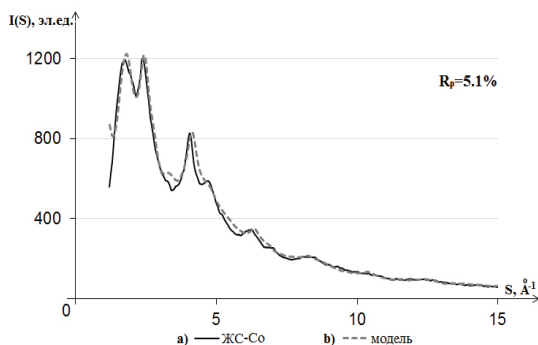


Рис. 4. Кривые распределения интенсивности рассеяния (в электронных единицах) для образца ксерогеля, модифицированного кобальтом (а), и модельного объекта (б).

разориентированных кристаллитов $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, SiO_2 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и CoO (кривая 2), а также график функции $H(S)$ (кривая 3), рассчитанной для кластера, имеющего размер одной элементарной ячейки $\text{Na}_2\text{CoSi}_4\text{O}_{10}$. Очевидно, что ход кривой 2 ближе к экспериментальной $H(S)$, чем ход кривой 3. Таким образом, выявленные в ходе расчета характеристики ближнего порядка различия в рассчитанных из экспериментальной $D(r)$ характеристиках ближнего порядка с расположением атомов в кристалле $\text{Na}_2\text{CoSi}_4\text{O}_{10}$ обусловлены неоднородностью в распределении натрия и кобальта в облучаемом объеме образца.

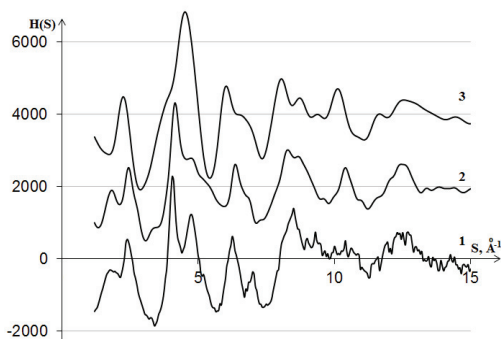


Рис. 5. S-взвешенные интерференционные функции рассеяния:
 1 - для образца ксерогеля, модифицированного кобальтом;
 2 - модельного объекта, представляющего собой совокупность хаотически разориентированных кристаллитов $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, SiO_2 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ и CoO ;
 3 - для кластера, имеющего размер одной элементарной ячейки $\text{Na}_2\text{CoSi}_4\text{O}_{10}$.

На рис. 6 и 7 приведены кривые распределения интенсивности рассеяния $I(S)$ для образцов ксерогелей, модифицированных оксалатом титана и хлоридом железа и соответствующих модельных объектов. Условные концентрации для модели, подобранной для системы ЖС-Ti, равны: 18% - $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, 33% - $\alpha\text{-SiO}_2$, 25% - TiO_2 (анатаз), 15% - $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 10% - $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_9\text{H}_4$. Для системы ЖС-Fe: 2% - $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, 30% - $\alpha\text{-SiO}_2$, 36% - $\text{FeO}(\text{OH})$, 32% - NaCl .

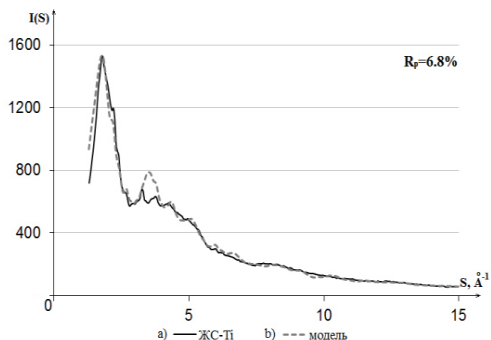


Рис. 6. Кривые распределения интенсивности рассеяния (в электронных единицах) для образца ксерогеля, модифицированного оксалатом титана (а), и модельного объекта (б).

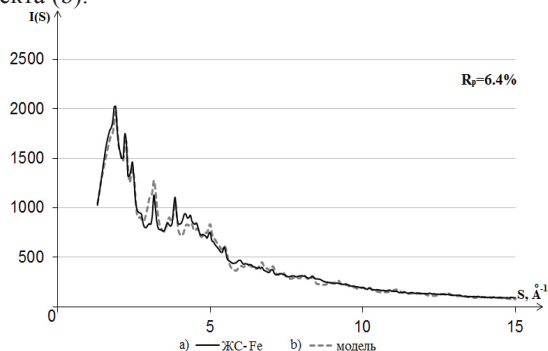


Рис. 7. Кривые распределения интенсивности рассеяния (в электронных единицах) для образца ксерогеля, модифицированного хлоридом железа (а) и модельного объекта (б).

Анализ полученных в разделе 4.1 результатов показал, что модель хаотически ориентированных ультра-малых кристаллитов удовлетворительно описывает структуру исследуемых ксерогелей на основе жидкого стекла в пределах первых координационных сфер. Неоднородности, как по составу, так и по структуре, можно обсуждать на основе модели механической смеси

кристаллитов различного состава и формы. На основании сравнения условных концентраций, рассчитанных для подобранных моделей, выдвинуто предположение, что натрий в процессе модифицирования взаимодействует с анионами солей, чем вызывает изменения во взаимной ориентации кремнекислородных тетраэдров и возрастание доли областей со структурой α -кварца. Особенно резко это проявляется при модифицировании хлоридом железа.

В разделе 4.2 представлены результаты моделирования структуры ксерогелей методом молекулярной динамики (МД).

Для моделирования структуры образца исходного немодифицированного ксерогеля были построены две стартовые модели. В первом случае стартовая конфигурация представляла собой случайно распределенные в сферическом объеме радиусом 20 Å атомы Na, Si, и O. Во втором случае для моделирования неоднородностей в распределении натрия кластер представлял собой сферу радиусом 15 Å из 240 атомов Si и 480 атомов O, что отвечало составу SiO_2 . Вокруг сферы был сформирован слой толщиной ~2 Å из 180 атомов Na и 95 атомов O. Оба сформированных кластера отвечали составу $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$.

Анализ релаксированных (после 500 тысяч шагов МД эксперимента) модельных кластеров показал, что топология сформировавшейся кремнекислородной сетки для обоих кластеров схожа. Различия заключаются только в том, что в первом кластере доля тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, имеющих три мостиковых атома кислорода, выше по сравнению со вторым. Соединение тетраэдров между собой осуществляется исключительно через вершины. Следует отметить, что в случае второго кластера, представляющего из себя сферу состава SiO_2 , окруженную слоем Na_2O , 135 из 167 найденных тетраэдров представляют единую непрерывную сетку. Остальные тетраэдры объединены в несколько мелких фрагментов (9 и меньше тетраэдров). Для первого же кластера сетка тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ состоит из нескольких топологически несвязанных между собой фрагментов, максимальный из которых включает в себя 102 тетраэдра. Также присутствует крупный фрагмент из 31 тетраэдра и более мелкие фрагменты. Причина образования нескольких крупных фрагментов в первом кластере – равномерное распределение атомов натрия внутри объема кластера в стартовом состоянии.

Для моделирования структуры образца ксерогеля, модифицированного кобальтом, были построены две стартовые модели, аналогичные представленным для немодифицированного ксерогеля: с равновероятным распределением атомов Na, Si, O и Co в сферическом объеме радиусом 20 Å и в виде сферической частицы ($R=15\text{Å}$) состава $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, окруженной оболочкой состава CoO толщиной ~2 Å. Сформированные кластеры отвечали составу $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_8\text{Co}$.

В ходе МД эксперимента единый каркас из кремнекислородных тетраэдров при равномерном распределении ионов кобальта по объему

кластера не сформировался: порядок наибольшей компоненты связности (число тетраэдров, объединенных в непрерывную сетку) равен 26, тогда как в случае кластера с оболочкой состава CoO данное значение составляет 132. В кластере с равновероятным распределением атомов в сферическом объеме сформировавшаяся сетка тетраэдров $[\text{SiO}_4]$ состоит из фрагментов, включающих в себя 26, 21, 11, 5 и меньшее число тетраэдров. Причина - встраивание кобальта в кремнекислородную матрицу с образованием Si-O-Co-O-... связей (рис. 8). На рис. 8 видно наличие в локальных участках структуры данного кластера тетраэдров CoO_4 и пирамид CoO_5 , что согласуется с результатами расчета характеристик ближнего порядка для экспериментального образца ксерогеля, модифицированного кобальтом.

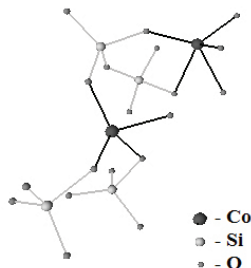


Рис. 8. Встраивание кобальта в кремнекислородную матрицу (фрагмент кластера состава $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_8\text{Co}$ с равновероятным распределением атомов в сферическом объеме).

Анализ радиального распределения атомов Co вокруг геометрического центра тяжести в релаксированном модельном кластере с оболочкой состава CoO показал, что в ходе МД эксперимента значительного проникновения атомов Co из окружающей оболочки внутрь сферической частицы состава $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ не происходит. На рис. 9а изображено пространственное расположение кобальта и кислорода на поверхности указанного кластера. Видно, что в расположении ионов встречаются 4-х и 6-тичленные кольца из ионов Co^{2+} и O^{2-} , также присутствует много недоформировавшихся фрагментов в виде цепочек различной длины. Четырехчленные «кольца», наблюдаемые в поверхностной оболочке CoO модельного кластера, являются «естественными» элементами кристаллической структуры CoO (решетка типа NaCl , рис. 9б). Гофрированные шестичленные кольца присутствуют в структуре CoO с решеткой типа вюртцита (рис. 9в).

Для проверки предположения об упорядоченном расположении неоднородностей электронной плотности в исследуемом ксерогеле, модифицированном кобальтом, был сформирован кластер, в котором четыре сферические (или почти сферические) частицы состава $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_8\text{Co}$ расположены по типу плотнейшей ГЦК упаковки (опалоподобная упаковка).

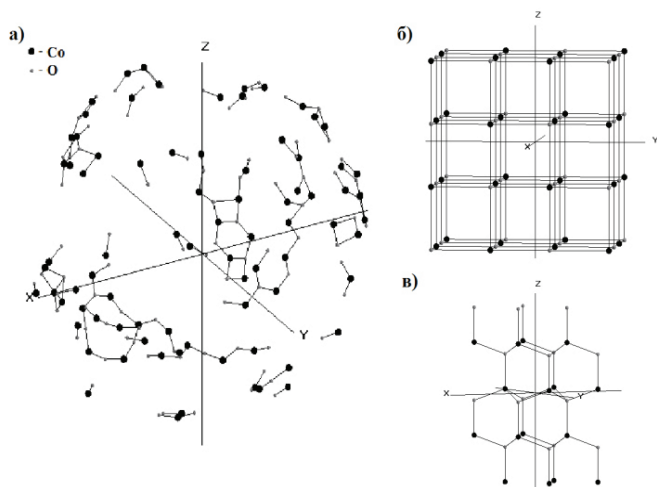


Рис. 9. Пространственное расположение Co и O: а) на поверхности модельного кластера с оболочкой состава CoO после 500000 шагов МД эксперимента; б) в кластере CoO (решетка типа NaCl), размером 2x2x2; в) в кластере CoO (решетка типа вюрцита), размером 2x2x2.

Частицы представляли собой сферы (со случайной засылкой ионов в объем) радиусом 11,9 Å из 80 атомов Na, 120 атомов Si и 280 атомов O, что отвечало составу $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$. Вокруг сфер был сформирован слой толщиной ~1,3 Å из 40 атомов Co и 40 атомов O. Атомные конфигурации для кластера 5 в исходном состоянии (а) и после 350000 шагов МД эксперимента (б) представлены на рис. 10.

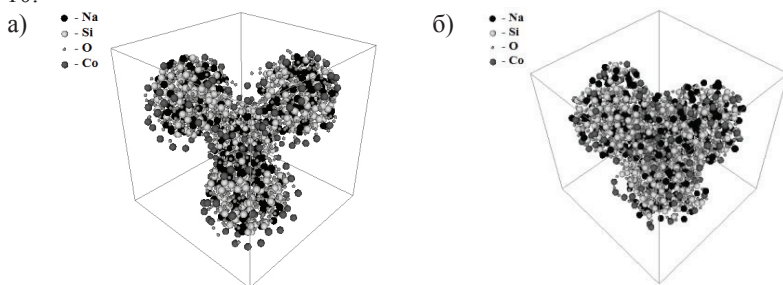


Рис. 10. Атомные конфигурации для кластера из четырех частиц состава $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_8\text{Co}$ в исходном состоянии (а) и после 350000 шагов МД эксперимента (б).

Анализ кластера (см рис. 10б) показал, что в результате МД эксперимента в частицах формируется ближний порядок во взаимном расположении ионов

кремния и кислорода в виде цепочек кремнекислородных тетраэдров, соединенных вершинами через общий атом кислорода. В некоторых случаях ионы натрия служат мостиком, связывающим ионы кислорода, принадлежащие разным тетраэдрам.

Ионы кобальта также соединяются с кислородом и формируют цепочки типа $-\text{Co}-\text{O}-\text{Co}-$, замыкающиеся на ионы кислорода, входящие в состав тетраэдров. Существенного проникновения ионов Co внутрь сферических частиц не наблюдается, а на поверхности сферических частиц образуется совокупность цепочек $-\text{Co}-\text{O}-\text{Co}-\text{O}-\dots$, окружающих частицы. С течением времени эта периферийная оболочка сохраняется, хотя и происходит процесс постепенного слипания частиц и потеря сферической формы. Кислородное окружение ионов кобальта, находящихся между сформированными частицами, соответствует координационным многогранникам типа тетраэдр и четырехугольная пирамида. Соединение кобальт-кислородных многогранников между собой осуществляется через вершины и ребра.

Для всех представленных в разделе 4.2 модельных кластеров осуществлялись расчет кривых $H(S)$ и функций радиального распределения плотности вероятности $W(r)$ и их сопоставление с экспериментом.

В Включениях представлены основные результаты и выводы по работе.

В частности:

1. Установлено, что образцы ЖС состава $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, полученные дегидратацией до постоянного веса при 200°C и при МВН, аморфны, но содержат включения кристаллической фазы $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ближний порядок в аморфной составляющей обоих образцов соответствует характеру расположения атомов в кристаллической фазе $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (пространственная группа $P2_1/c1$, моноклинная сингония). В образце, дегидратированном в условиях МВН, обнаружены расположенные регулярно неоднородности электронной плотности. Кроме того, установлено, что катионы натрия в аморфной фазе распределены неравномерно.

2. Старение указанных выше образцов приводит к появлению кристаллической фазы $\text{Na}_3\text{H}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В области ближнего упорядочения аморфной фазы возрастает число кислородных соседей около атомов Na, что свидетельствует о процессах структурной релаксации в ксерогелях данного состава.

3. В образцах жидкого стекла, модифицированных сульфатами кобальта и никеля, характер расположения атомов в области ближайшего окружения однотипный. Кислородное окружение атомов Si, Co (Ni) соответствует таковому в изоструктурных кристаллических фазах $\text{Na}_2\text{MSi}_4\text{O}_{10}$ ($M=\text{Co}, \text{Ni}$). Число кислородных соседей на 1-й координационной сфере вокруг атома натрия заметно занижено, что свидетельствует об увеличении доли поверхностных атомов (примерно на 25%) натрия вследствие модифицирования.

4. Моделирование структуры ксерогеля на основе ЖС, модифицированного сульфатом кобальта, в рамках мелкокристаллитной модели показало, что в образце присутствуют концентрационные и структурные неоднородности по типу ультрадисперсных кристаллитов фаз: $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, α - и β - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, α - SiO_2 , CoO (типа NaCl и вюртцита). Компьютерные эксперименты методом молекулярной динамики показали, что ионы кобальта слабо проникают в кремнекислородную матрицу.

5. Структурное состояние ксерогеля на основе жидкого стекла, модифицированного оксалатом титана, может быть описано моделью механической смеси кристаллитов составов: $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, α - SiO_2 , TiO_2 (анатаз), $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Ti}_2\text{C}_2\text{O}_9\text{H}_4$, свидетельствующей о встраивании аниона соли в наночастицы ксерогеля.

6. Установлено, что модифицированный хлоридом железа ксерогель состоит из ультрамалых областей когерентного рассеяния, организованных по типу кристаллитов $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, α - SiO_2 , $\text{FeO}(\text{OH})$, NaCl . Доля кристаллитов $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ в облучаемом объеме достаточно мала.

7. Катионы натрия в процессе модифицирования взаимодействуют с анионами солей, чем вызывают возрастание доли областей когерентного рассеяния обедненных натрием. Особенно резко это проявляется при модифицировании жидкого стекла хлоридом железа.

Основные результаты в полном объеме отражены в публикациях:

Статьи в журналах из перечня, рекомендуемого ВАК РФ:

1. Скорикова Н.С. Структурное состояние ксерогелей на основе жидкого стекла, модифицированных никелем, кобальтом и титаном / Н.С. Скорикова, А.Д. Фофанов, Р.Н. Осауленко, Л.А. Алешина, Е.Ф. Кудина // Ученые записки Петрозаводского Государственного Университета. Серия Естественные и технические науки. – 2013. – № 6 (135). – С. 94-101
2. Скорикова Н.С. Анализ структуры ксерогелей на основе жидкого стекла в рамках модели хаотически разориентированных кристаллитов / Н.С. Скорикова, А.Д. Фофанов // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 8 (часть 6). – С. 1356-1363

Материалы и тезисы конференций:

3. Васильева (Скорикова) Н.С. Рентгенографические исследования жидкого стекла, полученного при различных условиях / Н.С. Васильева (Скорикова), Л.А. Алешина, А.Д. Фофанов, Е.Ф. Кудина // Полимерные композиты и трибология: тезисы докладов международной научно-технической конференции, Гомель, 27-30 июня 2011 г. / ИММС НАН Беларуси. – Гомель, 2011. – С. 58

4. Васильева (Скорикова) Н.С. Изменение ближнего порядка в ксерогеле на основе жидкого стекла при легировании кобальтом / Н.С. Васильева (Скорикова), А.Д. Фофанов, Л.А. Алешина, Р.Н. Осауленко // Сборник докладов II Международной заочной научно-практической конференции «Теоретические и практические аспекты развития современной науки», 30-31 декабря 2011 г. / Науч.-инф. издат. центр «Институт стратегических исследований». – М.: Изд-во «Спецкнига», 2011. – С. 19-25
5. Васильева (Скорикова) Н.С. Рентгенографическое исследование ближнего порядка в ксерогеле на основе жидкого стекла, легированного никелем / Н.С. Васильева (Скорикова), А.Д. Фофанов, Р.Н. Осауленко, Е.Ф. Кудина // Сборник тезисов XLVI Школы ФГБУ «ПИЯФ» по физике конденсированного состояния. ФКС-2012, 12-17 марта 2012 г., Санкт-Петербург. – СПб, 2012. – С. 66
6. Васильева (Скорикова) Н.С. Рентгенографическое исследование ближнего порядка в ксерогеле на основе жидкого стекла при легировании титаном / Н.С. Васильева (Скорикова), А.Д. Фофанов, Р.Н. Осауленко, Е.Ф. Кудина // Химия и технология новых веществ и материалов: Тезисы докладов II Всероссийской молодежной научной конференции. Сыктывкар, 14-16 мая 2012 г. / Коми научный центр УрО РАН. – Сыктывкар, 2012. – С. 26
7. Васильева (Скорикова) Н.С. Анализ моделей упаковки ультрадисперсных частиц кремнезема и ксерогелей на основе жидкого стекла, легированного кобальтом / Н.С. Васильева (Скорикова), А.Д. Фофанов // Опалоподобные структуры: сборник трудов Всероссийской молодежной конференции «Опалоподобные структуры». Санкт-Петербург, 23-25 мая 2012 г. / ФГБУ «ПИЯФ»; СПбГУ; под ред. Н.А. Григорьевой. – СПб: Изд-во «Соло». – С. 163-165
8. Васильева (Скорикова) Н.С. Структурное состояние ксерогелей на основе жидкого стекла, модифицированных никелем и кобальтом / Н.С. Васильева (Скорикова) // Материалы докладов II Всероссийской (XVII) молодежной научной конференции «Молодежь и наука на Севере» (в 2-х томах). Т. II. Сыктывкар, 22-26 апреля 2013 г. / Коми научный центр УрО РАН. – Сыктывкар, 2013. – С. 10-12

Прочие публикации по работе:

9. Васильева (Скорикова) Н.С. Рентгенографические исследования ксерогелей на основе жидкого стекла, полученных при различных условиях / Н.С. Васильева (Скорикова), Л.А. Алешина, А.Д. Фофанов, Е.Ф. Кудина // Материалы. Технологии, Инструменты. – 2011. – Т.16. – №4. – С.89-94

10. Экспериментальное исследование структурного состояния ультрадисперсных материалов методами рентгенографии и компьютерного моделирования: отчет о НИР / Петрозаводский государственный университет; рук. Гуртов В.А.; исполн.: Р.Н. Осауленко, А.Д. Фофанов, О.В. Сидорова, С.В. Данилов, Н.С. Васильева (Скорикова) и др. – Петрозаводск, 2012. – 131 с. – N ГР 01201059762. – Инв. № 02201352198

Цитируемая литература:

1. Лисичкин Г.В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Г.В. Лисичкин, Г.В. Кудрявцев, А.А. Сердан, С.М. Староверов, А.А. Юффа. – М.: Химия, 1986. – 248 с.
2. Шилова О.А. Нанокмпозиционные оксидные и гибридные органо-неорганические материалы, получаемые золь-гель методом. Синтез. Свойства. Применение / О.А. Шилова, В.В. Шилов // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии: сб. науч. тр. – 2003. – Т.1. – С.9-83
3. Kudina E.F. Synthesis and Properties of Dispersed Hybrid Materials Based on a Silicate Matrix/ E.F. Kudina // Glass Physics and Chemistry. – 2012. – V. 38, № 1. – P. 172-179
4. Кудина Е.Ф. Органосиликатные нанокомпозиты: получение, структура, свойства/ Е.Ф. Кудина, Ю.М. Плескачевский, И.А. Буря // Вестник Фонда фундаментальных исследований. – 2008. - №3. – С.16-28
5. Chen Yung-Chin Preparation and properties of silylated PTFE/SiO₂ organic-inorganic hybrids via sol-gel process / Yung-Chin Chen, Chi-Che Tsai, Yu-Der Lee // J. Polym. Sci. A. – 2004. – Vol. 42, №7. – P. 1789-1807
6. Davis S.R. Formation of silica/epoxy hybrid network polymers / S.R. Davis, A.R. Brough, A. Atkinson // J. Non-Crist. Solids. – 2003. - Vol. 315, №1/2. – P.197-205
7. Kudina E.F. Effect of Dispersed Organic Silica on the Tribological Behavior of Greases/ E.F. Kudina, D.N. Kushnerov, S.I. Tyurina, T.G. Chmykhova // Journal of Friction and Wear. – 2003. – Vol. 24, № 5. – P. 71-76
8. Kudina E.F. Nanostructured Organosilicate Composites: Production, Properties, Application / E.F. Kudina, G.G. Pechersky // Resin Composites: Properties, Production and Application / Editor Deborah B.Song. – New York: Nova Science Publishers, 2011. – Ch. 3. – Pp. 101-128
9. Wang K.H. Morphology and physical properties of polyethylene/silicate nanocomposites prepared by melt intercalation / K.H. Wang, M. H. Choi, C. M. Koo, M. Xu, I. J. Chung, M. C. Jang, S. W. Choi, H. H. Song // J. Polim. Sci. – 2002. – Vol. 40. - № 14. – P. 1454-1463

10. Кудина Е.Ф. Модифицирование жидкого стекла активными добавками: (обзор) / Е.Ф. Кудина, И.И. Злотников, Ю.М. Плескачевский // Материалы. Технологии. Инструменты. - 2000. - Т. 5. - № 2. - С. 36-40
11. Максимов А.И. Основы золь-гель-технологии нанокompозитов / А.И. Максимов, В. А. Мошников, Ю. М. Таиров, О. А. Шилова. – СПб.: Элмор, 2008. – 255 с
12. Помогайло А.Д. Полимерный золь-гель синтез гибридных нанокompозитов / А.Д. Помогайло // Коллоидный журнал. – 2005.– Т. 67, № 6. – С. 726-747
13. Kudina E.F. Modification of Alkali Silicate Solutions by Organic Reagents and Investigation of the Properties of the Final Products/ E.F. Kudina, Yu.M. Pleskachevskii // Glass Physics and Chemistry. – 2009. – Vol. 35, No.4. – Pp. 442-448

Подписано в печать 02.02.2015. Формат 60 × 84 1/16.
Бумага офсетная. Уч.-изд. л. 1. Тираж 100 экз. Изд. № 10
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Отпечатано в типографии Издательства ПетрГУ
185910, г. Петрозаводск, пр. Ленина, 33