

ИЗУЧЕНИЕ УВЛАЖНЕННОГО МЕЗОСТРУКТУРИРОВАННОГО СИЛИКАТА МСМ-41 МЕТОДОМ НИЗКОЧАСТОТНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2011 Г. С. Бордонский, А. О. Орлов

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, ул. Бутина 26, а/я 147, 672000 Чита, Россия

Поступила в редакцию: 22.07.2010 г.

Аннотация. Выполнены диэлектрические измерения мезоструктурированного силиката МСМ-41 с диаметром пор 3,5 нм при увлажнении, близком к максимальному. Измерения выполнялись с использованием метода диэлектрической спектроскопии в интервале частот 25 Гц — 1 МГц и при охлаждении образца от 23 до -70 °С. При температуре около -40 °С наблюдали фазовый переход. Предполагается, что вода в порах выше точки фазового перехода находится в жидкокристаллическом состоянии. Ниже температуры фазового перехода наблюдали появление двух фаз, одна из которых — сегнетоэлектрическая.

Ключевые слова: мезоструктуры, МСМ-41, диэлектрическая спектроскопия, фазовый переход.

ВВЕДЕНИЕ

Диэлектрические измерения широко используются при изучении физико-химических свойств разнообразных сред из-за их простоты и информативности. Например, метод диэлектрической спектроскопии (с использованием многих частот в широком интервале) успешно применяется при изучении композиционных материалов [1], в том числе, содержащих мезоструктуры [2]. В частности, в ряде работ исследованы синтезированные мезопористые силикаты, такие как SBA-15 и МСМ-41, имеющие упорядоченную систему цилиндрических пор и малый разброс значений их размеров [3]. Данные материалы представляют собой твердое тело, состоящее из полимеризованного диоксида кремния. Структура материала имеет вид пористой сети, которая упорядочена в двух направлениях и имеет форму пчелиных сот с размерами отдельной ячейки от 0,5 до 10 нм. Особым свойством данных силикатов является огромная поверхность, достигающая 1500 м²/г.

Для нанопористой среды важным аспектом является знание не только их сорбирующих воду свойств, а также фазового состояния воды в порах. Особенностью поведения воды в нанопористых средах является размытость фазового перехода вода — лед, т. е. замерзание воды происходит не при определенной температуре, а в некотором ее интервале, определяемом размерами, химическими

особенностями пор и степенью их заполнения. В результате переходы оказываются существенно сглаженными, имеющими значительный температурный гистерезис при циклических изменениях температуры. Из-за отсутствия резких скачков диэлектрической проницаемости регистрация фазового перехода для нанопористых увлажненных сред оказывается затрудненной. Кроме того, вода в нанопорах имеет существенно пониженную температуру фазового перехода жидкой воды в лед в зависимости от диаметра пор.

В ряде работ были исследованы особенности фазовых переходов воды в мезопористых силикатах с использованием как диэлектрических измерений, метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), так и методов дифракции рентгеновских лучей и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [4—8]. При этом были выявлены существенные отличия релаксации диполей воды и ее структуры в нанопорах от случая для объемной воды. Например, в [2] наблюдали неаррениусовское поведение времени релаксации диполей — графики зависимостей имели «седлообразную» форму. В работе [6] наблюдали существенное отличие данных ДСК и ЯМР при нагревании предварительно охлажденных образцов нанопористых силикатов. После возникновения фазового перехода льда в жидкость при некоторой температуре, определенной методом ДСК, сигнал ЯМР показывал суще-

ствование кристаллической структуры в достаточно широком интервале температур при последующем нагревании. В работе [6] это различие составляло $5 \div 10$ К, а по данным [8] различие для воды в среде с диаметром пор 3,5 нм достигало 30 К. Причем переход по данным ЯМР оказывался растянутым на интервал ~ 20 К [6]. Эффект существования льдоподобных структур после таяния льда отмечается в [5]. В [7] высказывается предположение о возникновении в порах малого диаметра фазового перехода нового типа, поскольку для объемной воды нельзя достичь переохлаждения превышающего 40 °С.

В работе [9] методами молекулярной динамики исследована зависимость температуры фазового перехода воды между двумя гидрофобными пластинами от толщины прослойки. Для возникшего льда неожиданно оказалось, что температура фазового перехода существенно превысила температуру фазового перехода объемной воды. Расчеты дали значение 310 К (37 °С).

Ввиду того, что существуют вопросы фазового состояния воды в нанопорах, представляется необходимым дальнейшее изучение возможностей диэлектрической спектроскопии для интерпретации физических процессов в увлажненных мезопористых средах. С этой целью нами исследован мезоструктурированный силикат МСМ-41 в интервале температур от 23 до -70 °С в частотном диапазоне от 25 Гц до 1 МГц по методике диэлектрической спектроскопии, связанной с анализом диаграмм Арганда [10].

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

1. СВОЙСТВА ИЗУЧАЕМОГО МАТЕРИАЛА

МСМ-41 был синтезирован в Институте химии и химической технологии СО РАН [3]. Материал характеризуется двухмерным гексагональным расположением пор одинакового диаметра ($3,5$ нм) и формы, удельным внутренним объемом $0,8$ см³/г и удельной внутренней поверхностью пор около 1100 м²/г.

Известно, что температура таяния льда в порах ниже, чем для объемного льда на значение $\Delta T_m = c/(R - t)$, здесь R — радиус пор; (модифицированное уравнение Гиббса-Томсона) [4]. Для МСМ-41 экспериментально определено: $c \approx 52(K \cdot \text{нм})$, $t \approx 0,38$ нм — характеризует слой незамерзающей воды на поверхности пор. Для изучаемого в данной работе МСМ-41 с радиусом пор $1,75$ нм ΔT_m при их полном заполнении водой

составило значение около 38 °С, т.е. температура фазового перехода равна: -38 °С. Интересно отметить, что для пор с малыми размерами вода замерзает в кубический лед или смесь льдов Ih и Ic [5], если имеет место полное заполнение. При неполном заполнении образуется лед Ih .

Следует также отметить, что для мезопористых увлажненных материалов наблюдается гистерезис температур замерзания и таяния, который определяется размером пор. Для МСМ-41 при диаметре пор 3 нм гистерезис практически отсутствует [4].

В настоящей работе МСМ-41 был увлажнен до значения весовой влажности 72% , что соответствовало 90% заполнению порового пространства. При таком увлажнении предполагается, что вода находится в порах, и ее заметное количество отсутствует в пространстве между гранулами. Такое состояние упрощает анализ результатов диэлектрических измерений.

2. ПАРАМЕТРЫ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ УСТАНОВКИ

Измерения электрических параметров среды были выполнены на 15 частотах в диапазоне от 25 Гц до 1 МГц. Эксперимент показал, что использование большего числа частот в этом интервале не дает существенного изменения вида получаемых графических зависимостей. Шаг по температуре выбран равным 5 °С. Такой шаг позволяет достаточно быстро проводить измерения в широком интервале температур и, в то же время, уверенно выявить характерные температуры изменения электрических свойств среды. После их определения можно выполнить более точные температурные измерения в определенных температурных интервалах. Схема измерительной установки приведена на рис. 1.

Исследуемый образец в виде порошка с размерами гранул $\sim 0,01$ мм помещался в емкостную ячейку — 1, с размерами электродов 30×30 мм² и расстоянием между обкладками 4 мм. Ячейка размещалась в камере — 2, и подключалась к измерителю RCL E7-20 (производства ОАО МНИПИ, Беларусь) — 3. Точность измерения импедансов ячейки: $0,5\%$. Амплитуда пробного переменного напряжения, подаваемого на ячейку, составляла 1 В. В камеру с целью охлаждения подавались холодные пары азота из сосуда Дьюара — 6 с применением электрического испарителя, питаемого от системы регулирования температуры. Температура исследуемой среды измерялась термопарой — 4, точность ее измерения не хуже $0,1$ °С. Точность

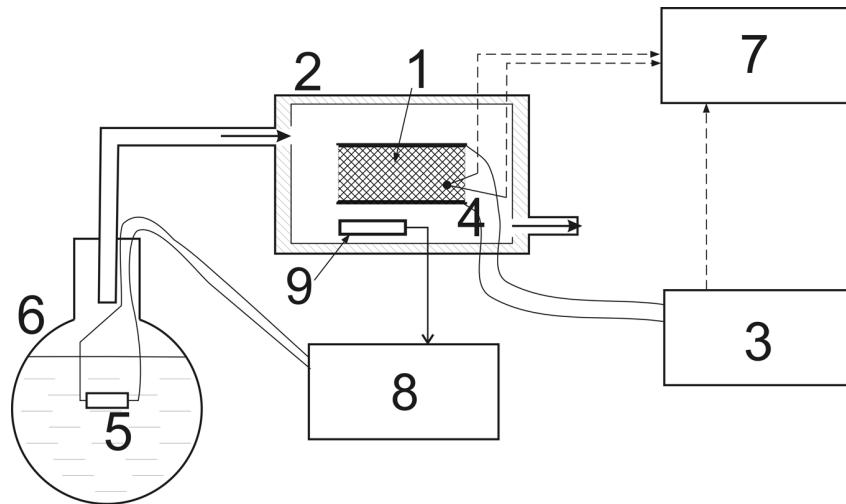


Рис. 1. Схема измерительной установки для изучения диэлектрических параметров увлажненных пористых сред. 1 — емкостная ячейка; 2 — термокамера; 3 — измеритель RCL; 4 — термопара; 5 — резистор испаритель; 6 — сосуд Дьюара с жидким азотом; 7 — система сбора информации Agilent; 8 — система регулирования температуры; 9 — датчик температуры системы регулирования

поддержания температуры системы терморегулирования ~ 1 °С. Данные регистрировались при помощи системы сбора информации Agilent.

3. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

При измерениях результаты представлялись в виде импеданса ячейки (Z) в зависимости от частоты при фиксированной температуре среды.

Анализ данных проводили с использованием диаграмм Арганда, на которых в параметрическом виде (параметром является частота тока в ячейке) представляется связь между активной $Re(Z)$ и реактивной $Im(Z)$ частями импеданса цепи. Известно, что параллельно включенные резистор с сопротивлением R_1 и конденсатор с емкостью C_1 на диаграмме импедансов дают полуокружности —

рис. 2а [10]. Из точки максимума $Im(Z)$ находят значение емкости по соответствующей частоте и значению мнимой части импеданса. Из значений R_1 и C_1 определяется действительная ϵ' и мнимая часть ϵ'' относительной диэлектрической проницаемости среды на частоте максимума $Im(Z)$, если известна емкость пустой ячейки. Также определяется постоянная времени $\tau_1 = R_1 C_1$, равная времени релаксации диполей среды τ . Из зависимости времени релаксации от обратной температуры определяется характер релаксации и энергия активации E , определяемые из: $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$ [11], где τ_0 — константа, k — постоянная Больцмана, T — температура по абсолютной шкале. Так как в среде (силикате) имели один вид включений (вода) предполагали существование одного экстремума на

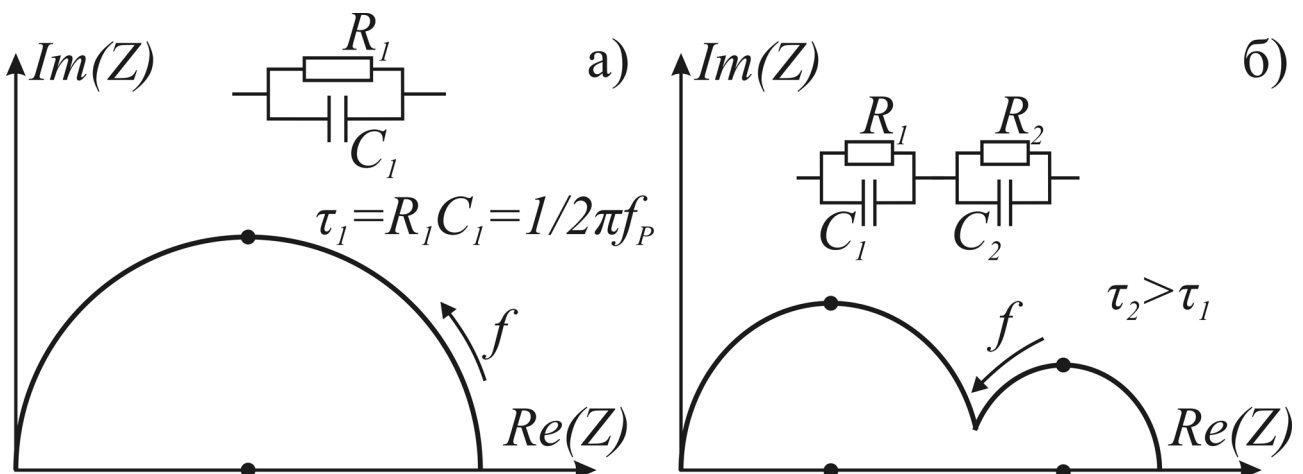


Рис. 2. Диаграммы Арганда для: а — параллельной RC цепочки; б — двух последовательно включенных RC цепочек. Стрелкой отмечен рост частоты

диаграмме Арганда, определяемого релаксацией Максвелла — Вагнера. В низкочастотной области на диаграмме ожидали появление ветви из-за влияния двойного электрического слоя с большой емкостью на границе среда — измерительные электроды.

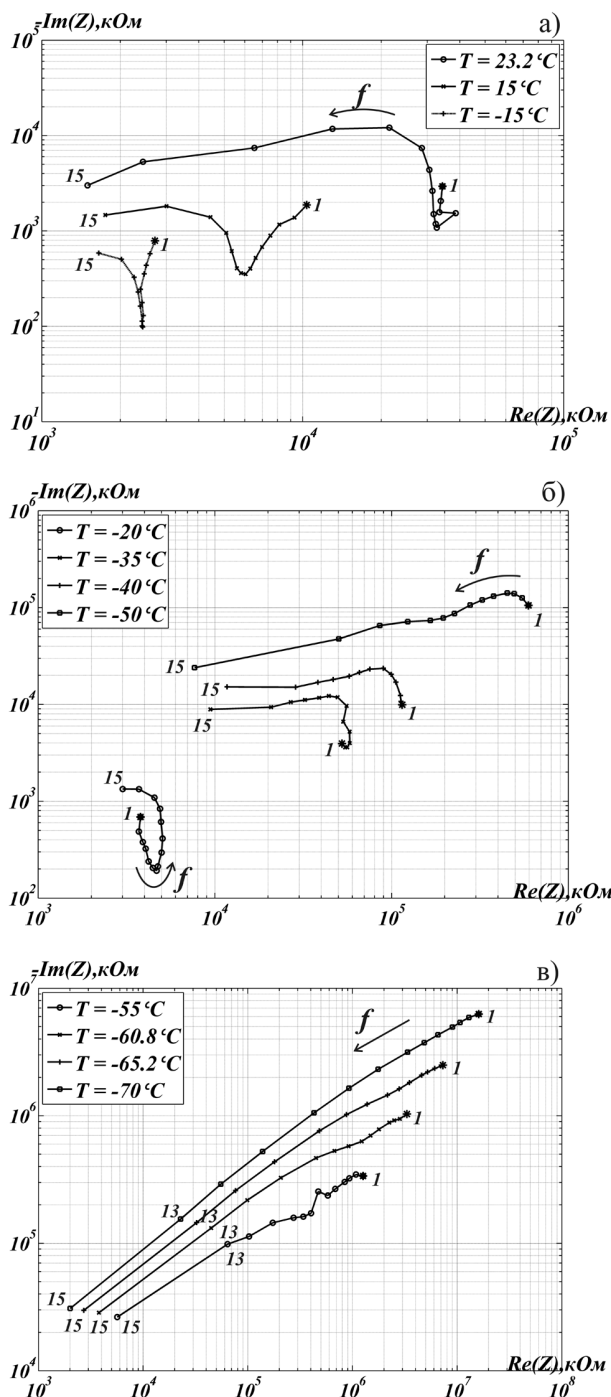


Рис. 3. Диаграммы связи действительной и мнимой частей импеданса измерительной ячейки при различных температурах: а — +23 °С, +15 °С, -15 °С; б — -20 °С, -35 °С, -40 °С, -50 °С; в — -55 °С, -61 °С, -65 °С, -70 °С. Масштаб по обоим осям логарифмический

Таким образом, эквивалентная схема измерительной ячейки представлялась схемой — рис. 2б, где R_1 и C_1 характеризуют увлажненный МСМ-41, а R_2 и C_2 — емкость и сопротивление двойного электрического слоя на границе среда — электроды.

Предполагали также, что выбранный частотный диапазон от 25 Гц до 1 МГц окажется достаточным для нахождения свойств среды из-за того, что время релаксации Максвелла — Вагнера имеет существенно большие значения по сравнению со временем релаксации воды в исследуемом интервале температур ($\tau \sim 10^{-11} \div 10^{-8}$ с), а также вследствие влияния стенок пор. Например, в [12] для сильно увлажненных биологических тканей эффективные частоты релаксации находились в интервале 10^2 — 10^6 Гц.

Однако, если среда, заполняющая конденсаторы, обладает дисперсией, то их емкость будет зависеть от частоты, что приведет к отклонению диаграмм Арганда от вида, представленного на рис. 2. Такой эффект возникает, если период колебаний сигналов, на которых производится измерение ($1/f$, где f — частота колебаний) сравним со временем релаксации среды. Это необходимо учитывать при анализе результатов измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Измерения $Im(Z)$ и $Re(Z)$ в зависимости от температуры увлажненного МСМ-41 выполнены на 15 частотах: 1 — 25 Гц; 2 — 60 Гц; 3 — 120 Гц; 4 — 200 Гц; 5 — 500 Гц; 6 — 1 кГц; 7 — 2 кГц; 8 — 5 кГц; 9 — 10 кГц; 10 — 20 кГц; 11 — 50 кГц; 12 — 100 кГц; 13 — 200 кГц; 14 — 500 кГц; 15 — 1 МГц.

Диаграммы Арганда для импедансов приведены на рис. 3а, б, в для некоторых температур в интервале от 23,2 до -70 °С. Для приведения диаграмм на одном рисунке использованы логарифмические масштабы по обоим осям. Для качественного и количественного анализа результатов диаграммы построены в линейном масштабе по осям, некоторые из них приведены на рис. 4а, б, в. Цифры на графиках соответствуют значениям частот, на которых выполнялись измерения.

Как следует из графиков, при более высоких температурах наблюдается два релаксационных процесса, причем по мере понижения температуры характеристики этих процессов немонотонно изменяются. Графики, представленные в линейном масштабе, можно аппроксимировать окружностями с центрами, лежащими ниже оси абсцисс ($Re(Z)$), что соответствует зависимостям для распределен-

ного времени релаксации возле некоторого значения τ_0 . При этом зависимости для импедансов, эквивалентные диаграммам Коул — Коула для диэлектрических проницаемостей, будут иметь представление вида Коула — Девидсона [11]: $Z \sim 1/[1+(i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]$, где α — характеризует распределение времен релаксации. Для единственного значения времени релаксации $\alpha = 0$. Найденное из экспериментальных данных значение α изменялось в пределах от 0,17 (при +23 °С) до 0,28 (при -25 °С) и 0,56 (при -50 °С), что указывает на рост неомогенности среды при ее охлаждении.

Диаграммы для положительных температур можно аппроксимировать окружностями, проходящими вблизи начала координат (рис. 4а). Для отрицательных температур до -40 °С диаграммы усложнены (рис. 4б), например, при -25 °С ветвь, связанная с релаксацией воды, сдвинута вправо вдоль оси $Re(Z)$; этот эффект наблюдается для температуры ниже -10 °С. Вблизи -15 °С эта ветвь стремится к вертикальной линии, что указывает на рост R_2 . Если эту ветвь отождествить с двойным электрическим слоем, то данный результат означает исчезновение в слое проводимости. При понижении температуры до -(20÷25) °С ветвь двойного слоя переходит в левую часть диаграммы. При этом эквивалентную схему цепи можно приближенно представить в виде цепи, показанной на вставке (рис. 4б). Для такой схемы сопротивление R_3 зависит от частоты измерительного сигнала. Изменение эквивалентной схемы можно объяснить появлением льда в двойном электрическом слое. Из рис. 3б следует, что в интервале -(35÷40) °С правая низкочастотная ветвь диаграммы исчезает.

Из рис. 4в следует, что при температурах ниже -40 °С в более высокочастотной части диаграммы появляется дополнительная область релаксации. По экстремальным точкам $Im(Z)$ были определены времена релаксации для двух областей. Их значение в виде логарифма ($\lg\tau$) от обратной температуры ($1/T$) приведены на рис. 5. Зависимость имеет три особенности: первая — существование неарениусовской области релаксации, которая простирается от +23 до -10 °С, вторая — наличие точки изменения наклона графика, аппроксимируемого прямыми линиями, при -40 °С, и третья — наличие двух времени релаксации при температуре ниже -40 °С. Таким образом, на рис. 5 можно выделить три области в исследуемом интервале температур: 1) от 23 до -(10÷15) °С; 2) от -15 до -40 °С и 3) от -40 до -70 °С; они отмечены отрезками в верхней части рисунка.

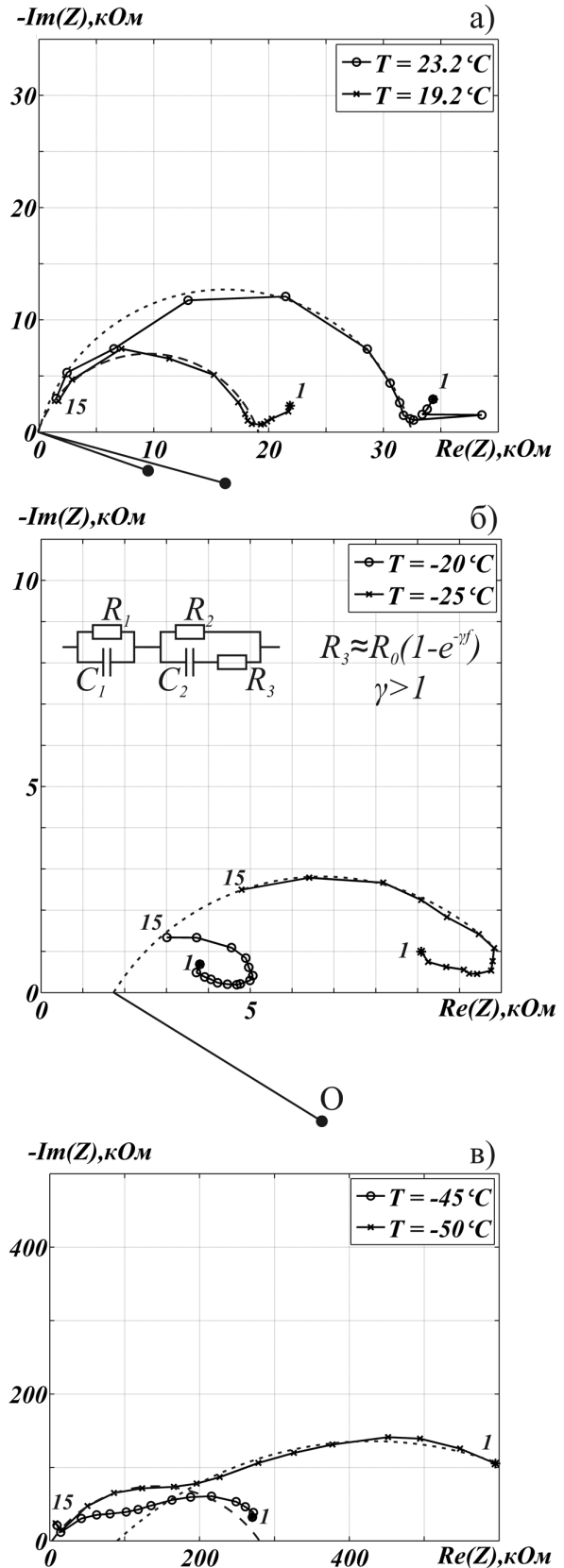


Рис. 4. Диаграммы связи действительной и мнимой частей импеданса измерительной ячейки при различных температурах: а — +23 °С, +19 °С; б — -20 °С, -25 °С; в — -45 °С, -50 °С. Масштаб по обеим осям линейный

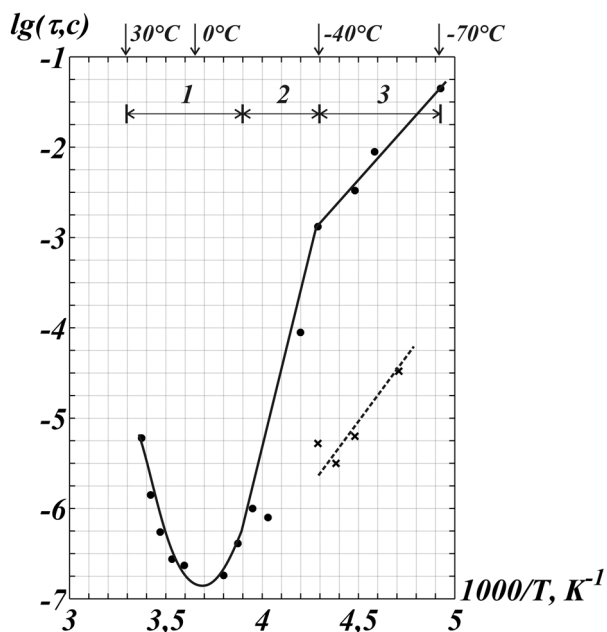


Рис. 5. Зависимость $\lg \tau$ от обратной температуры в градусах Кельвина. Штриховая линия соответствует дополнительному процессу релаксации, возникшему при охлаждении среды ниже -40°C

Для 2 и 3 областей температур можно определить энергию активации диполей воды при их вращении во внешнем поле через производную $\partial(\lg \tau) / \partial(1/T) = E/k$. Из найденных зависимостей $\lg \tau$ (рис. 5) энергия активации для 2 области $E_2 = 0,56$ эВ, а для третьей $E_3 = 0,21$ эВ и $E_4 = 0,23$ эВ (с погрешностью $\pm 0,02$ эВ), где E_4 относится к зависимости с меньшими временами релаксации.

Из известного значения электрической емкости пустой ячейки (C_0 , равной 0,7 пФ) и найденных значений емкости (C_i) через мнимую часть импеданса и частоту в экстремальных точках диаграмм были вычислены значения действительной части относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon' = C_i / C_0$. Результаты вычислений представлены на рис. 6.

Поскольку значение диэлектрической проницаемости находилось вблизи частоты релаксации увлажненного МСМ-41, то это значение должно быть приблизительно в два раза меньше значения статической диэлектрической проницаемости ϵ_s , согласно теории релаксационной поляризации. Однако из-за эффекта Максвелла — Вагнера значение эффективной действительной части относительной диэлектрической проницаемости ϵ'_{eff} может быть, в ряде случаев, выше каждого значения диэлектрической проницаемости отдельных компонент [11]: ϵ' (силиката) ~ 2 и ϵ' (льда, воды) ~ 100 .

Из-за хаотического расположения гранул с порами можно ожидать нивелировки эффекта формы включений и близости ϵ'_{eff} и ϵ' (льда, воды) при высокой увлажненности среды.

В настоящей работе не ставилась задача точного вычисления ϵ'_{eff} по исходным значениям параметров компонент, так как свойства воды в нанопорах могут изменяться из-за эффектов взаимодействия молекул воды со стенками пор. В этом случае в порах могут возникать неавтономные фазы с резко отличными электрическими свойствами, которые отсутствуют у отдельных компонент.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При анализе результатов использована априорная информация, полученная прямыми методами измерений (ДСК), о температуре фазового перехода при таянии и отсутствии гистерезиса в цикле заморозание-таяние для пор исследуемого МСМ-41 (3,5 нм), представленная в работах [4, 5]. Температура фазового перехода для данного случая близка к -38°C .

Прежде всего, обращают на себя внимание немонотонные зависимости $\lg \tau$ и ϵ' от температуры. В области температур от $+23$ до -15°C наблюдается неаррениусовская зависимость τ от $1/T$ (рис. 5). В этой области температур найденное время релаксации порядка $10^{-5} \div 10^{-7}$ с, что значительно превышает времена релаксации свободной воды (10^{-11} с). Причем время релаксации в логарифмическом масштабе от $1/T$ носит явно выраженный нелинейный характер. Как отмечалось, аналогичная «седлообразная» зависимость $\lg \tau$ от $1/T$ обнаружена в работе [2]. Причем минимум τ

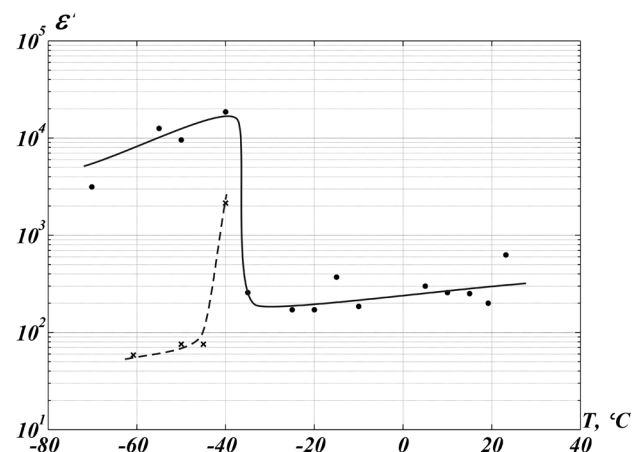


Рис. 6. Зависимость ϵ' от температуры образца. Изменения в каждой точке на частоте релаксации. Штриховая линия соответствует льду, образовавшемуся при низких температурах

наблюдали при температуре 273 К для материала Al SBA-15, что, практически совпадает с результатами, представленными на рис. 5. Для объяснения эффекта в [2] привлекали представления работы [13] об изменении времени релаксации из-за изменения концентрации дефектов от температуры:

$$\tau = \tau_{\infty} \exp[(E/kT) + C_k \exp(-H_d/kT)],$$

где H_d — энергия образования дефектов, C_k — константа. Усложненное выражение для τ приводит к росту времени релаксации, что и наблюдается экспериментально. Однако, возможно, что в случае пор малого диаметра необходимо учитывать квантовомеханические явления. Например, в [14] показано, что учет туннелирования протонов через активационный барьер может играть существенную роль и до температур ~ 0 °С. Это связывается с малой шириной барьера. Температура, ниже которой превалирует туннелирование протонов, в [14] оценена как -30 °С.

Во второй области температур (от -15 до -40 °С) время релаксации близко к значениям для чистого льда [12, 15]. Определенная рядом авторов энергия активации для температур от 0 до -40 °С составляет значение $0,55$ — $0,57$ эВ [15], что совпало со значением $0,56$ эВ, полученным в данной работе. Поскольку энергия активации определяется молекулярной структурой среды, то из этого можно сделать вывод, что в интервале температур от -20 до -40 °С вода находится в состоянии близком к кристаллическому. При этом время релаксации диполей при -20 °С близко к тому же параметру для льда. По имеющимся экспериментальным результатам в МСМ-41 с данными порами температура фазового перехода составляет -38 °С. То, что при этой температуре, действительно, наблюдается фазовый переход воды в лед, следует из резкого изменения параметров контактного слоя вблизи -40 °С: на рис. 3б, в наблюдали исчезновение правой ветви диаграммы. Кроме того, при этой же температуре обнаруживается излом на линейной зависимости $\lg \tau$ от $1/T$, что соответствует резкому изменению энергии активации, которая становится равной $0,21$ эВ при температурах от -40 °С до -70 °С.

В третьей области температур (ниже -40 °С) наблюдали два процесса релаксации с совпадающими в пределах ошибок значениями энергии активации $0,21$ эВ (один из них соответствует продолжению графика для τ из более высоких температур) и $0,23$ эВ (для возникшего процесса после фазового перехода в районе $-(38 \div 40)$ °С). Для определения особенностей появившихся фаз мож-

но проанализировать полученные данные для ϵ' в указанном интервале температур — рис. 6.

Как следует из рис. 6, в среде возникли две фазы: одна из них имеет время релаксации 10^{-2} — 10^{-1} с и обладает высокими значениями действительной части относительной диэлектрической проницаемости — порядка 10^3 — 10^4 ; вторая имеет на три порядка меньшее значение τ и значение ϵ' меньше 100. Первую фазу можно отнести к сегнетоэлектрической. В работе [16] теоретически была предсказана такая фаза в случае переохлаждения воды до $-(37 \div 40)$ °С. Однако экспериментально такое переохлаждение трудно получить, поэтому подтверждение теории [16] в литературе отсутствует. Возможно, что этого удалось достичь для случая пор малого диаметра, где переохлаждение имеет место для указанных температур. Сегнетоэлектрический лед также предсказывался в [17] для воды в углеродных нанотрубках. Собственно, сегнетоэлектрический лед экспериментально обнаружен в [18] при осаждении воды из пара на кристалл платины при температуре 137 К. В этом случае сегнетоэлектрическая фаза наблюдалась для слоев, состоящих от 1 до 80 молекул воды.

Вторая фаза, по-видимому, является льдом. На графике зависимости ϵ' от T значения величин можно разместить на одной линии с небольшим сдвигом в точке фазового перехода. Однако наблюдали и существенное отличие новой низкотемпературной фазы от состояния при более высоких температурах, так и объемного льда lh . Отличие заключается в скачкообразном изменении энергии активации от $0,56$ эВ к $0,23$ эВ и уменьшении времени релаксации на два порядка в точке фазового перехода. Некоторые авторы наблюдали значение $E = 0,23$ эВ для чистого льда при температуре ниже -40 °С [19]. В работе [15] это объясняли влиянием остаточных включений, однако, в той же работе отмечен значительный разброс данных для E при низких температурах. Представляется, что в этой области температур необходимо рассмотрение процессов на основе квантовомеханических явлений, предложенное в [14].

ВЫВОДЫ

Таким образом, предположение, высказанное в работе [7], о существовании фазовых переходов воды особого типа в нанопористых средах с малым диаметром пор находит экспериментальное подтверждение.

На основании экспериментальных данных предполагается, что вода в порах МСМ-41 с диаметром

пор 3,5 нм находится в жидкокристаллическом состоянии в интервале температур от +23 до -40°C. Данное предположение подтверждается результатами других авторов по исследованию мезопористых увлажненных сред методом ЯМР [6].

Ниже температуры -40 °С в порах наблюдались две фазы с одинаковыми энергиями активации. Одна из них по значению диэлектрической проницаемости на низкой частоте соответствует предшествующей фазе и является кристаллическим льдом, другая фаза имеет приблизительно на два порядка более высокое значение действительной части относительной диэлектрической проницаемости, что указывает на ее сегнетоэлектрические свойства. Сегнетоэлектрическое упорядочение диполей воды предсказывалось в [15] для случая переохлаждения воды до -37 °С.

Работа выполнена при поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН №22.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уваров Н. Ф. Композиционные твердые электролиты. Н.: Издательство СО РАН, 2008. 358 с.
2. Frunza L., Kosslick H., Pitsch I., et al. // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2004. V. 154. P. 1721.
3. Парфенов В. А., Кирик С. Д. Труды V ставеровских чтений. Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение. 2009. Красноярск. С. 318.
4. Schreiber A., Kotelsen I., Findenegg G.H. // *Phys. Chem. Phys.* 2001. V. 3. P. 1185.
5. Johari G.P. // *Thermochimica Acta*. 2009. V. 492. P. 29.
6. Jahnert S., Chaves F.V., Schaumann G.E., et al. // *Phys. Chem. Phys.* 2008. V. 10. P. 6039.
7. Morishige K., Kowano K. // *J. Chem. Phys.* 1999. V. 110. №. 10. P. 4867.
8. Webber B., Dore J. // *J. of Physics: Condens. Matter*. 2004. V. 16. P. 5449.
9. Kastelowitz N., Johnston I.S., Molinero V. // *J. Chem. Phys.* 2010. V. 132. №. 12. P. 1063.
10. *Impedance Spectroscopy. Theory, experiment and applications* / Ed. Barsukov E., Macdonald J.R. Wiley N.Y. 2005. 608 p.
11. Хунель А.Р. Диэлектрики и волны. М.: ИЛ, 1960. 438 с.
12. Кунг Р., Смут Г. Антенны в материальных средах. В 2-х книгах. Кн. 1. Пер. с англ. М.: Мир, 1984. 824 с.
13. Ryabov Ya., Gutina A., Arkipov V., et al. // *J. Phys. Chem. B*. 2001. V. 105. P. 1845.
14. Bruni F., Consolini G., Careri G. // *J. Chem. Phys.* 1993. V. 99. P. 538.
15. Petrenko V., Whitworth R.W. *Physics of Ice*. Oxford Univ. Press. 2002. 373 p.
16. Fedichev P.O., Menshikov L.T. Ferro-electric phase transition in a polar liquid and the nature of λ -transition in supercooled water. ArXiv preprint [Cond-mat. stat.-mech]. 0808.0991v3. 2009. P. 28.
17. Luo C., Fa W., Dong J. Ferroelectricity of ice nanotubes inside carbon nanotubes. ArXiv preprint [Cond-mat. mtrl.-sci]. 0703692v1. 2007. P. 1.
18. Su X., Lianos L., Shen Y.R., Somorjai G.A. // *Phys. Rev. Lett.* 1998. V. 80. №. 7. P. 1533.
19. Kawada S. // *J. Phys. Soc. of Japan*. 1978. V. 44. №6. P. 1881.

Бордонский Георгий Степанович — д.ф.-мат.н., профессор, зам. директора Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН; тел.: (3022) 354063, e-mail: lgc255@mail.ru

Орлов Алексей Олегович — м.н.с. лаборатории геофизики криогенеза Института природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН; e-mail: Orlov_A_O@mail.ru

Bordonskiy George S. — grand PhD (physical and mathematical sciences), professor, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS; tel.: (3022) 354063, e-mail: lgc255@mail.ru

Orlov Alexey O. — senior scientific employee of Geophysics laboratories, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS; e-mail: Orlov_A_O@mail.ru