



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 538.971

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9860>

Анализ вариации свойств поверхности наночастиц SiO_2 и Al_2O_3 , полученных разными методами

В. В. Сызранцев 

Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М. Д. Миллионщикова, просп. Исаева, 100, Грозный 364051, Российская Федерация

Аннотация

Проведено сравнительное исследование поверхностных свойств наночастиц кремнезема и оксида алюминия, синтезированных различными методами.

С помощью инфракрасной спектроскопии показано, что разные методы синтеза влияют на изменение поверхностных свойств наночастиц при сохранении фазового состава материала. Показана связь между типами поверхностных центров, их силой и взаимодействием наночастиц с дисперсионной средой. В частности, наблюдалась значительная разница в силе активных центров для всех образцов, которая отразилась на реологии наножидкостей на основе эпоксидной смолы. Это указывает на важность точного описания свойств поверхности наночастиц, поскольку они определяют их взаимодействие с другими материалами.

Рассмотрены возможности оценки интенсивности взаимодействия частица-среда через величину фрактальной размерности. Выявлено существенное изменение в ее величине при вариации метода синтеза наночастиц. Обсуждено практическое проявление интенсивности взаимодействия частица-среда через величины дзета-потенциала и межфазного слоя создаваемых наночастицей.

Ключевые слова: наночастицы, поверхностные центры, межфазный слой, дзета-потенциал, синтез наночастиц

Благодарности: Автор выражает благодарность д. х. н., проф. Е. И. Паукштису (Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН) и к. ф.-м. н. К. В. Зобову (ИТПМ им. С. А. Христиановича СО РАН) за плодотворное обсуждение результатов работы.

Для цитирования: Сызранцев В. В. Контроль изменений свойств поверхности наночастиц SiO_2 и Al_2O_3 , полученных разными методами. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 369–378. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9860>

For citation: Syzrantsev V. V. Analysis of the variations in the surface properties of SiO_2 and Al_2O_3 nanoparticles obtained by different synthesis methods. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 369–378. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9860>

 Сызранцев Вячеслав Валерьевич, e-mail: vvveliga@mail.ru

© Сызранцев В. В., 2022



1. Введение

Наночастицы являются распространенным классом материалов, и хотя их свойства в значительной мере изучены, мало кто обращает внимание, что ряд характеристик наночастиц при одинаковом химическом и фазовом составе определяется условиями синтеза и может значительно варьироваться [1]. В настоящее время существуют десятки, а для некоторых веществ, сотни методов синтеза наночастиц. Каждый из них осуществляется при определенных условиях, приводящих к формированию частиц со своей кристаллической и поверхностной структурой. В результате синтезированные разными методами порошки имеют различную эффективность применения в разных приложениях. И потребители вынуждены выбирать их среди множества аналогов в процессе непосредственных испытаний. При отсутствии единого метода характеристики наночастиц это оказывается единственным достоверным методом.

Зачастую, говоря о том, что свойства наночастиц разительно отличаются от свойств массивных материалов, эти отличия относят только к возрастающему влиянию величины поверхности, доля которой по отношению к объему растет с уменьшением размера частиц [2]. Однако изменения свойств самой поверхности при всей ее важности для нанообъектов не учитываются. Это могут быть дефекты поверхности (вариация локального координационного числа, двойникование, изменение кристаллографических плоскостей, пористость), наличие и состав функциональных групп, их неоднородность. Но на практике эти факторы оказываются недооцененными, за исключением только лиофобности, хотя, и играют огромную роль в вопросах взаимодействия частиц с дисперсионной средой.

Известно, что поверхностная энергия пропорциональна количеству разорванных связей в поверхностных атомах, умноженному на энергию этой связи. В случае частиц, имеющих строгую кристаллическую решетку (металлов), эта оценка позволяет получить данные по их температуре плавления [3–5], оценить другие термодинамические величины [6, 7] и поверхностную энергию [8].

Ситуация с оксидными и более сложными частицами не так однозначна.

Во-первых, при описании таких наночастиц акцент в основном делается на их состав (чистоту), размер, аналогично объемным материалам.

Во-вторых, частицы могут представлять смесь кристаллических фаз, а могут и вовсе быть рентгеноаморфными, имея только ближний порядок [9, 10]. Вследствие того, что поверхностная энергия может быть разной для разных кристаллографических плоскостей на поверхности частицы [11], идентичность таких частиц может оказаться под вопросом.

В-третьих, поверхность наночастиц может обладать специфическими особенностями, учет которых для нанообъектов является существенным, в отличие от поверхности массивного материала. Это могут быть: пористость поверхности, сила и концентрация кислотных центров Льюиса (ЛКЦ) или Бренстеда (БКЦ) [12], деформируемость и упругость соседних кластеров, составляющих частицу.

Для газофазного синтеза определяющими факторами являются скорость охлаждения, а также механические и тепловые свойства охлаждающего газа и испаренных материалов [13–16]. Кроме этого, высокая скорость охлаждения пара может привести к фиксации метастабильного состояния части кластеров, создавая соотношение поверхностной и объемной энергий, характерных для другого размера наночастиц. Для жидкофазного синтеза результат определяется типом процесса, типом реагента, pH, концентрацией прекурсора, температурой, продолжительностью процесса [17]. Такая многокомпонентная чувствительность условий в зоне синтеза приводит к значительной вариации размеров наночастиц, их распределений по размерам и поверхностных характеристик. Например, при криохимической конденсации паров серебра [18] наблюдались различные фрактальные размерности частиц в зависимости от растворителя: 1.9 (изопропанол), 1.7 (ацетонитрил), 1.5 (толуол). При этом средний размер первичных частиц во фрактальном кластере составлял 16.0, 21.0 и 9.4 нм соответственно.

Один из самых очевидных методов определения различия взаимодействия наночастиц разного происхождения со средой, в которую они диспергированы, состоит в определении ее вязкости. Обзор экспериментальных работ по этой теме [19, 20] показывает, что увеличение концентрации и уменьшение размера частиц приводит к увеличению вязкости. Однако экспериментальные данные существенно расходятся у разных авторов и значительно превышают расчетные величины по формуле Бэтчелора [21], широко применяемой для суспензии с ми-

кросчастичами. Этот факт может быть объяснен только вариацией взаимодействия жидкости и наночастиц [22] с различиями в поверхностной структуре, выражаемыми в виде толщины межфазного слоя.

Вариативность поверхностных свойств, возникающая в процессе синтеза, может быть выявлена методами ИК- и УФ-спектроскопии, которые выделяют характерные для системы колебания мостиковых, терминальных и т. д. связей между поверхностными атомами. Например, в работах [1, 23] было показано, что изменение метода синтеза наноразмерных частиц SiO_2 приводит к изменению их структуры с плотноупакованной (аэросилы) на ленточную (силикагели). При совпадении состава поверхностных групп существенным фактором становится их неоднородность, т. е. распределение по реакционной способности. В частности, для наночастиц может варьироваться соотношение терминальных и мостиковых ОН-групп [24]. Изменение количества Льюисовских кислотных центров может происходить, в том числе за счёт изменения локального координационного числа по кислороду, либо алюминию, кремнию и другим элементам, составляющим оксид [25], отражая, тем самым, величину поверхностной энергии конкретного образца.

Другим возможным способом определения содержания активных центров является метод адсорбции кислотно-основных индикаторов [26]. Анализ распределения спектров адсорбции позволяет прогнозировать сорбционную способность поверхности и другие свойства наноразмерных материалов. В частности, он позволяет выявить вариацию силы и количества БКЦ и ЛКЦ при обработке поверхности и отразить их взаимосвязь со свойствами материала, например, диэлектрической проницаемостью [27] и коэффициентом трения поверхности [28].

Однако напрямую использование результатов ИК-спектроскопии и индикаторного метода затруднительно из-за их сложности и неоднозначности. Кроме того, этот процесс требует значительной теоретической и практической проработки во взаимосвязи специалистов и производителей. Поэтому в данной работе проведен совместный анализ результатов спектроскопии и взаимодействия частица–частица через значения фрактальной размерности и частица–среда через результаты измерения вязкости [29]. В качестве комплексного фактора предлагается рассмотреть фрактальную размерность,

которая отражает особенности взаимодействия частиц с окружающей средой или материалом.

2. Материалы и методы

Для сравнения наночастиц SiO_2 и Al_2O_3 выбраны образцы нескольких методов синтеза: SiO_2 , Al_2O_3 , полученные путем испарения материала электронным пучком (серии Ts, Ta); коммерческие порошки SiO_2 , Al_2O_3 , полученные пирогенным методом (серии As, Aa), (Evonik Industries, Германия); коммерческие порошки SiO_2 , Al_2O_3 , полученные жидкофазным методом (серии Ls, La), («Nanjing XFNANO Materials Tech Co.», Китай); коммерческие порошки SiO_2 , произведенные плазменно-дуговым методом (серия Psp), (Plasmotherm, Россия); коммерческие порошки Al_2O_3 AKP50, полученные методом химического осаждения (серия Sa) (Sumitomo Chemical, Япония); коммерческие порошки Al_2O_3 , полученные методом электрического взрыва проволоки (серия Ea), («Перспективные материалы», Россия). Их ПЭМ фотографии и распределения частиц по размерам представлены на рис. 1–3. Все частицы диоксида кремния являются рентгеноаморфными. Анализ методом Ритвельда показал значительное совпадение их структурных параметров и энергии связи. Образцы Aa и Ta представляют гамма-фазу оксида алюминия, а La, Ea, Sa представляют его альфа-фазу. Все частицы имеют практически сферическую форму и близкую среднюю величину диаметра. Однако ширина распределения частиц по размерам имеет значительные различия, что в случае использования частиц может привести к существенным отличиям при их применении.

Для проведения ИК-спектроскопии образцы прессовались в таблетки с отношением массы таблетки к ее геометрической площади от 15 до 49 мг/см². Таблетки помещали в вакуумную ИК-кювету и вакуумировали в течение 1 часа при давлении 10^{-3} Па. После этого образцы без контакта с атмосферой перемещали в измерительную камеру, которая позволяла снимать спектры при температурах до 77 К. Затем проводили съемку базовых спектров при комнатной температуре и далее при 77–110 К. Съемка спектров проводилась на спектрометре Shimadzu IRTracer-100 в области $600\text{--}6000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} . Спектры накапливали количеством 100 сканов, что обеспечивало отношение сигнал/шум не менее 75000. Адсорбцию СО проводили при 77 К дозами, которые обеспечивали давление в кювете 0.1; 0.4; 0.9; 1.4 и 10 торр.

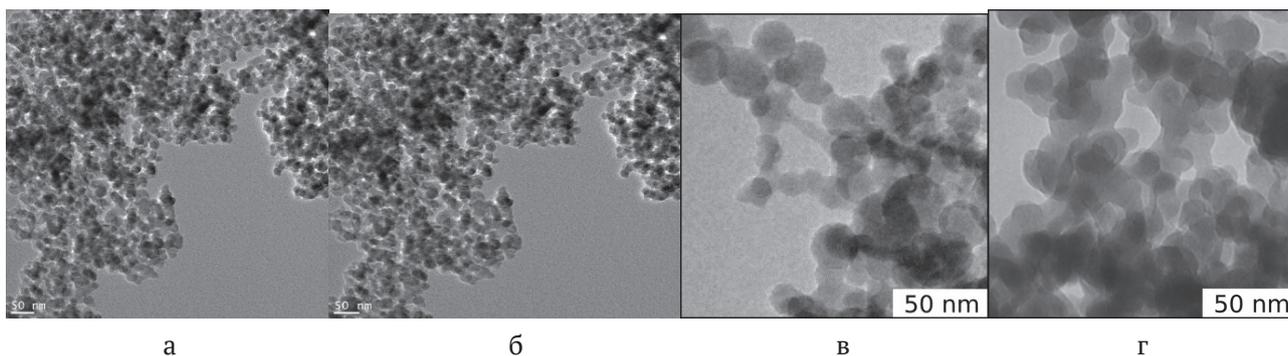


Рис. 1. ПЭМ фотографии наночастиц SiO₂: а) – образец Ls, б) – образец Ps, в) – образец Ts, г) – образец As

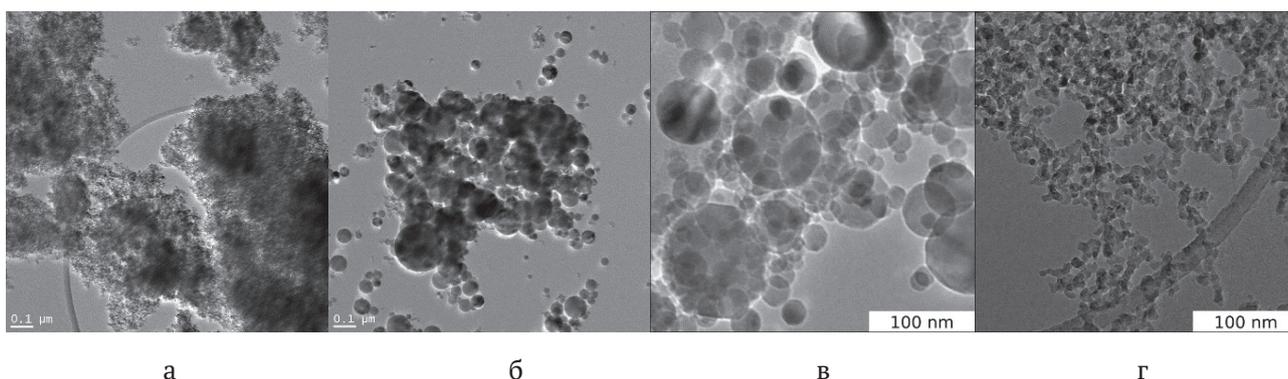


Рис. 2. ПЭМ фотографии наночастиц Al₂O₃: а) – образец La, б) – образец Ea, в) – образец Ta, г) – образец Aa

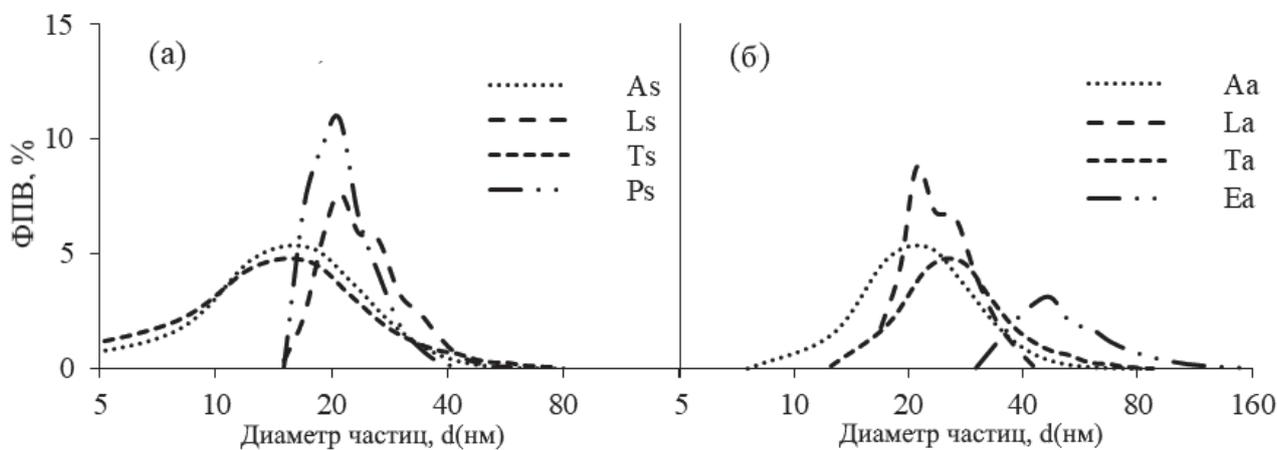


Рис. 3. Функция плотности вероятности (PDF) распределений наночастиц по размерам: а) – SiO₂; б) – Al₂O₃

Для измерений ИК-спектров адсорбированного пиридина исходные порошки замешивали с фторидом бария, прозрачным в области 1000 см⁻¹ и не искажающим спектры в области ОН-групп в пропорции 1:2. Перед адсорбцией пиридина образцы вакуумировали при температуре 450 °С в течение 2 часов. Конечное давление было ниже 10⁻³ торр. Пиридин адсорбировали при температуре 150–160 °С в течение 15–20 минут и далее при этой же температуре откачивали воздух 60 мин до достижения ваку-

ума не хуже 10⁻² торр. Спектры снимали с разрешением 4 см⁻¹ в области 1000–4000 см⁻¹ на Фурье спектрометре Shimadzu-8300 с накоплением 200 спектров. Сила центров качественно оценена по положению двух полос – колебаний пиридинового кольца в областях 1440–1460 и 1590–1630 см⁻¹.

Методика расчета фрактальной размерности [30] основана на линейной зависимости площади агломерата от его периметра в двойных логарифмических масштабах и выполняет-

ся на основе анализа ТЕМ фотографий. Используя фотографии разных масштабов, например, 50, 100, 200, 500 нм, мы получаем данные подобия агломерируемости частиц в зависимости от масштаба. Далее из отношения: $\log S = C + 2/D \cdot \log P$, получаем величину фрактальной размерности D2 как тангенс угла наклона прямолинейной зависимости $\log S$ от $\log P$. Для получения фрактальной размерности в трехмерном пространстве D3 производится перерасчет геометрических значений в двухмерном пространстве D2 по формуле $D3 = 1.5 \cdot D2$. Погрешность измерения в данном случае составляет 0.005–0.01, что позволяет использовать данный параметр для оценки особенностей взаимодействия частиц и среды.

3. Результаты

3.1. Вариация фрактальной размерности

Значения фрактальной размерности, рассчитанные для наночастиц SiO₂ и Al₂O₃, приведены на рис. 4. Как видно, для всех групп наночастиц SiO₂ с увеличением удельной поверхности фрактальная размерность увеличивается по закону, близкому к линейному в диапазоне 0.1–0.15. В тоже время влияние способа синтеза может быть больше, достигая величины 0.4–0.5. Для наночастиц Al₂O₃ фрактальная размерность (рис. 4б) имеет в целом похожую зависимость. При вариации удельной поверхности для наночастиц одного типа величины фрактальной размерности очень близки, а при замене метода синтеза наночастиц отличие составляет 0.3–0.5. Различие может быть связано и с изменением фазы, так как образцы Аа и Та представляют гамма-фазу, а La, Ea, Sa представляют альфа-фазу. Тем не менее различие во фрактальной размерности, опреде-

ляемое методами, даже внутри одной фазы является большим.

Если обобщить представленные выше данные для всех наночастиц, то оказывается, что наночастицы, синтезированные методом испарения материала пучком электронов, имеют меньшую величину фрактальной размерности (2.3–2.6), чем наночастицы, полученные другими методами. Наибольшее значение фрактальной размерности, часто вблизи предельной величины ($D3_{\max} = 3$), демонстрируют наночастицы, произведенные жидкофазными методами (Ls, La, Sa). Наночастицы, полученные пирогенным методом, имеют промежуточные величины, диапазон которых (2.3–2.7) существенно меняется от типа синтезируемого вещества. На основе этих данных можно предположить, что величина фрактальной размерности отображает различность силового поля поверхности наночастиц, формирующего агломераты различных сложных форм: сфероподобной, ленточной, цепочной, медузоподобной и т. п., и при некоторых допущениях она может быть использована как базовый параметр идентификации при использовании наночастиц в приложениях.

3.2. Вариация свойств поверхности

Наиболее распространёнными дефектами поверхности являются ее пористость, искажение плоскости: ступеньки, впадины, двойникование кристаллической решетки, и другие искажения формы. Во всех случаях у крайних атомов изменяется координационное число и возможность взаимодействовать с окружающей средой. Таким образом возникают ЛКЦ, обусловленные координационно-ненасыщенными катионами

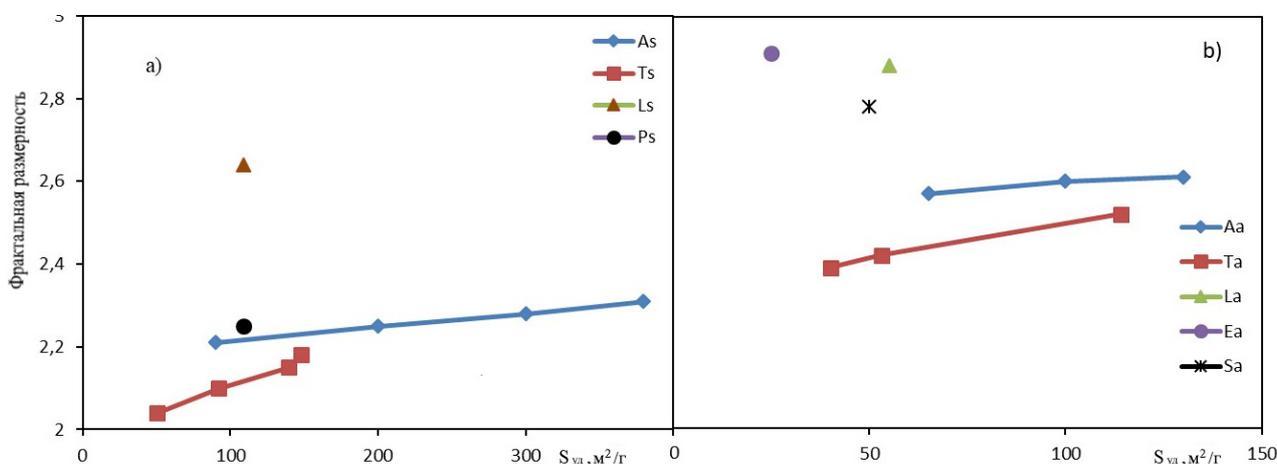


Рис. 4. Величина фрактальной размерности D3 наночастиц: а) SiO₂ и б) Al₂O₃

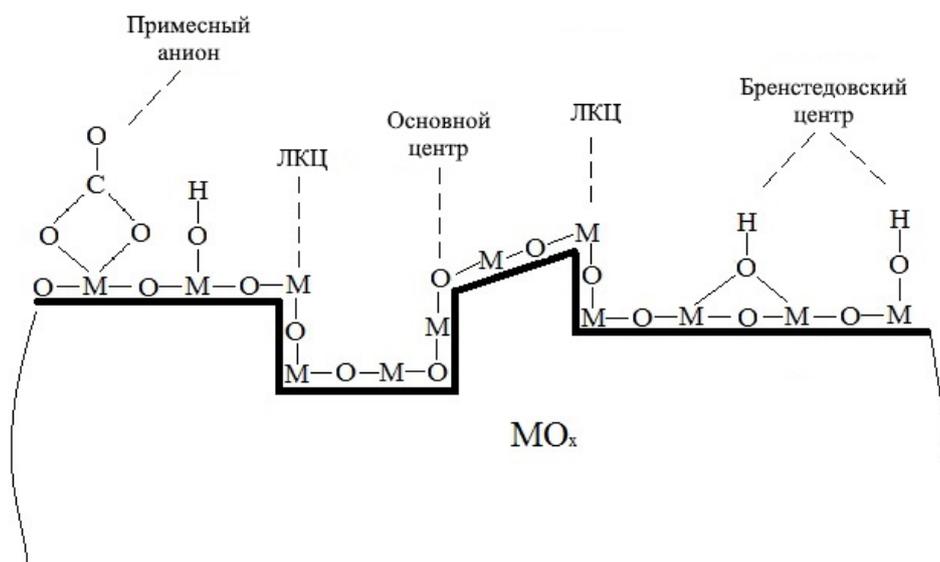


Рис. 5. Возможные типы поверхностных структур и центров

металла в разном координационном окружении, например, атомов кислорода (рис. 5).

Другим вариантом специфики поверхности являются ОН-группы, например, терминальные или мостиковые, которые легко идентифицируются в ИК-спектрах по появлению полос поглощения в области $3400\text{--}3800\text{ см}^{-1}$. Они рассматриваются как БКЦ. Кроме этого, на поверхности оксидов могут быть основные центры, то есть мостиковые атомы кислорода или атомы кислорода ОН-групп. Наличие таких особенностей поверхности определяется методом ИК-спектроскопии, которые позволяют получить достаточно четкую идентификацию характерных полос спектра.

Для SiO_2 сила центров определяется по величине сдвига частот ОН-валентных колебаний в область низких частот при адсорбции СО. А для Al_2O_3 сила ЛКЦ определяется по величине смещения полос адсорбированного пиридина $1440\text{--}1460\text{ см}^{-1}$ и $1590\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ в область высоких частот. Чем выше смещение частоты, тем сильнее центр. Для указанных наночастиц был проведен цикл исследований, выявивший отличия в их структуре [10, 31, 32]. Результаты измерений сведены в табл. 1.

С точки зрения взаимодействия со средой наиболее сильными являются ЛКЦ, которые предоставляют для взаимодействия валентные связи металлов, составляющих оксид. Вторыми по силе являются основные центры, предоставляющие для взаимодействия атомы кислорода. И третьими будут терминальные ОН-группы, то есть БКЦ. Из анализа данных по образцам SiO_2

можно предположить, что самое сильное взаимодействие со средой будет у образца As за счет обнаруженного ЛКЦ (2200 см^{-1}) и сильного сдвига частоты валентных колебаний. Далее по интенсивности взаимодействия может располагаться образец Ps за счет сильного сдвига частоты валентных ОН-колебаний (87 см^{-1}) при адсорбции СО. Образец Ts, вероятно, займет третью позицию, показывая сильный сдвиг частоты СО валентных колебаний (83 см^{-1}). Образец Ls, показывая сдвиг частоты валентных колебаний (79 см^{-1}), и при наличии сильного БКЦ (2170 см^{-1}) отметится наиболее слабым взаимодействием.

Аналогичные выводы можно получить на основе индикаторного метода, использованного для наночастиц As и Ts в работе [33]. Индикаторный метод показал, что поверхность наночастиц As в значительной мере была покрыта ЛКЦ, тогда как у образца Ts преобладали основные Льюисовские центры и БКЦ.

Что касается оксида алюминия, то можно предположить, что самая сильная связь со средой будет у образца Aa (1454 и 1622 см^{-1}). На втором месте расположен образец Та (1447 и 1604 см^{-1}). В то же время образец Ла показывает средний ЛКЦ в диапазоне $2180\text{--}2197\text{ см}^{-1}$, также как образец Ea на частоте 2189 см^{-1} . Это дает им возможность конкурировать по интенсивности взаимодействия.

3.3. Вариация интенсивности взаимодействия

Экспериментальное определение величины ζ -потенциала и оценка толщины межфазного

Таблица 1. Расшифровка ИК-спектров (см⁻¹)

Образец SiO ₂	Ls	Ps	Ts	As
Сдвиг частоты ОН валентных колебаний SiOH групп	79	87	83	83
Сильные БКЦ*	2170	нет	нет	нет
Средние ЛКЦ*	нет	нет	нет	2200
Водородносвязанные ОН-группы	нет	слабая 3650	3690, 3580	3690, 3580
Напряженные мостики Si-O-Si	927	930	810	810
Напряженные мостики	нет	нет	886, 946	886, 946
Образец Al ₂ O ₃	La	Ea	Ta	Aa
Терминальные ОН-группы (более 3750)	очень слабые 3795, 3780	очень слабая 3783	3785	сильная 3785
Мостиковые ОН-группы (3650–3745)	слабые 3680, 3695, 3732	3721, 3680 слабее, чем у La	средние 3685, 3745, слабая 3660	сильная 3685, средняя 3745, слабая 3660
Средние ЛКЦ	2180–2197	2189	нет	нет
Средние БКЦ*	2164	нет	нет	нет
ЛКЦ в диапазонах**:				
1440–1460	нет	нет	1447	1454
1590–1630	нет	нет	1604	1622

* По валентным колебаниям адсорбированного СО

** По спектрам адсорбированного пиридина

слоя [29], согласно модели [22], показало значительную корреляцию этих величин, что указывает на их сродство. С точки зрения коллоидной химии ζ-потенциал определяется силой взаимодействия частица-среда и соответствует толщине слоя, где происходит разделение объема среды, связанной с частицей и отделенной от нее (слой Стерна [34]). Результаты этих сопоставлений (табл. 2) говорят о наличии явной линейной зависимости толщины межфазного слоя δ, полученной из измерения вязкости наножидкости от величины ζ-потенциала. Это означает, что особенность устройства поверхности и связанная с ней величина ζ-потенциала, определяющие интенсивность взаимодействия частица-среда, в большей степени обусловлены способом получения, чем размером частиц.

Если сопоставить данные табл. 2 с предположениями об интенсивности взаимодействия на основе ИК-спектроскопии, то мы получим их почти полное соответствие. Толщина межфазного слоя, соответствующая силе взаимодействия, оказывается наибольшей у образца As, и далее в порядке, обозначенном ИК-спектроскопии. Небольшое расхождение может быть объяснено возможным сродством смолы с конкретными поверхностными группами, либо дополнительными факторами. Для образцов оксида алюминия были получены такие же корреляции. Един-

ственным расхождением является использование электровзрывных частиц (Ea) в эпоксидной смоле, где их влияние на вязкость заметно больше ожидаемой величины.

Величина фрактальной размерности оказывается не столь очевидно связанной с силой взаимодействия. Вероятно, наиболее эффективным является значение 2.3–2.5, а приближение к идеальному значению ($D3_{\max} = 3$) ослабляет силу взаимодействия со средой. Здесь можно провести аналогию с процессом формирования кластеров вплоть до достижения формы метастабильного изомера. Известно, на этом этапе диффузно-ограниченная агрегация молекул перестает быть приоритетной агломерацией из-за идеальности системы, и выгоднее становится рост новых кластеров. В данном случае для эффективного взаимодействия среда-частица необходимы доступные связи типа ЛКЦ, которые возникают на дефектах поверхности. В то же время низкое значение D3 не дает возникнуть устойчивой связи между атомами наночастиц и среды, также приводя к слабому увеличению вязкости.

Таким образом, проведенное исследование взаимосвязи свойств наночастиц и их взаимодействия со средой позволяют осуществить идентификацию частиц по некоторым доступным параметрам, давая инструмент для прогно-

Таблица 2. Характеристики наночастиц SiO₂ и Al₂O₃

Образец SiO ₂	Ls	Ps	Ts	As
Фрактальная размерность	2.640±0.005	2.250±0.006	2.04-2.18±0.01	2.21-2.31±0.01
ζ-потенциал, мВ	-21.2±0.5	-24.2±0.7	-30.2±0.6	-36.2±0.5
Толщина межфазного слоя в ED-20, δ, нм	2.82	3.03	3.29	3.67
Образец Al ₂ O ₃	La	Ea	Ta	Aa
Фрактальная размерность	2.880±0.005	2.910±0.005	2.39-2.52±0.01	2.57-2.61±0.01
ζ-потенциал, мВ	13.3±0.5	-17.5±0.4	-7.8±0.3	-12.8±0.6
Толщина межфазного слоя в ED-20, δ, нм	0.5	2.54	1.89	2.23

зирования технологических процессов в столь комплексном сегменте нанотехнологий.

4. Выводы

В статье обсуждена необходимость учитывать метод синтеза при разработке технологических процессов, использующих наночастицы, который, среди прочего, определяет эффективность взаимодействия частиц со средой. Предложено учитывать состав поверхностных центров частиц, определяющий силу взаимодействия со средой: ЛКЦ, основные центры, БКЦ. Приведены примеры эффекта подобных центров у наночастиц диоксида кремния и оксида алюминия нескольких различных методов синтеза в реологии. Отмечено, что подобная взаимосвязь с поверхностными свойствами не является однозначной, и требует внимательного учета поверхностных сил. Поэтому в рамках серийного производства для контроля качества необходимо дополнительно контролировать стабильность распределения частиц по размерам и величине фрактальной размерности.

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Sheka E. F., Khavryuchenko V. D., Markichev I. V. Technological polymorphism of disperse amorphous silicas: inelastic neutron scattering and computer modelling. *Russian Chemical Reviews*. 1995;64(5): 389–414. <https://doi.org/10.1070/rc1995v-064n05abeh000156>
2. Vollath D., Fischer F. D., Holec D. Surface energy of nanoparticles – influence of particle size and structure. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2018;9: 2265–2276. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.211>

3. Cluskey P. D., Newport R. J., Benfield R. E., Gorman S. J., Schmidt G. Z. An EXAFS study of some gold and palladium cluster compounds. *Zeitschrift for Physik D Atoms, Molecules and Clusters*. 1993;26: 8–11. <https://doi.org/10.1007/bf01425601>

4. Eckert J., Holzer J. C., Ahn C. C., Fu Z., Johnson W. L. Structural and thermodynamic properties of nanocrystalline fcc metals prepared by mechanical attrition. *Nanostructured Materials*. 1993;2: 407–413. [https://doi.org/10.1016/0965-9773\(93\)90183-c](https://doi.org/10.1016/0965-9773(93)90183-c)

5. Coombes C. J. The melting of small particles of lead and indium. *Journal of Physics F: Metal Physics*. 1972;2: 441–449. <https://doi.org/10.1088/0305-4608/2/3/013>

6. Shandiz A., Safaei M. A. Melting entropy and enthalpy of metallic nanoparticles. *Materials Letters*. 2008;62: 3954–3956. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.05.018>

7. Safaei A., Shandiz M. A. Size-dependent thermal stability and the smallest nanocrystal. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2009;41: 359–364. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2008.07.023>

8. Ouyang G., Tan X., Yang G. Thermodynamic model of the surface energy of nanocrystals. *Physical Review B*. 2006;74: 195408. <https://doi.org/10.1103/physrevb.74.195408>

9. Abzaev Y. A., Syzrantsev V. V., Bardakhanov S. P. Simulation of the structural state of amorphous phases in nanoscale SiO₂ synthesized via different methods. *Physics of the Solid State*. 2017;59(9): 1874–1878. <https://doi.org/10.1134/S1063783417090025>

10. Syzrantsev V., Paukshtis E., Larina T., Chesalov Y., Bardakhanov S., Nomoev A. Features of surface structures of alumina and titanium dioxide nanoparticles produced using different synthesis methods. *Journal of Nanomaterials*. 2018;2018: 1–10. <https://doi.org/10.1155/2018/2065687>

11. Fried E., Gurtin M. E. A unified treatment of evolving interfaces accounting for small deformations and atomic transport with emphasis on grain-boundaries and epitaxy. In: *Advances in Applied Mechanics*. Aref H., van der Giessen E. (eds.). Academic Press: San

Diego, CA, U.S.A.; 2004. pp. 1–177. [https://doi.org/10.1016/s0065-2156\(04\)40001-5](https://doi.org/10.1016/s0065-2156(04)40001-5)

12. Chukin G. D., Smirnov B. V., Malevich V. I. Formation of the structure of an amorphous aluminosilicate catalyst and its Lewis acid sites. *Kinetics and Catalysis*. 1988;29(3): 609–615.

13. Yumozhapova N. V., Nomoev A. V., Syzrantsev V. V., Khartaeva E. C. Formation of metal/semiconductor Cu-Si composite nanostructures. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2019;10: 2497–2504. <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.240>

14. Grammatikopoulos P., Steinhauer S., Vernieres J., Singh V., Sowwan M. Nanoparticle design by gas-phase synthesis. *Advances in Physics: X*. 2016;2: 1–20. <https://doi.org/10.1080/23746149.2016.1142829>

15. Swiatkowska-Warkocka Z., Koga K., Kawaguchi K., Wang H., Pyatenko A., Koshizaki N., Pulsed laser irradiation of colloidal nanoparticles: a new synthesis route for the production of non-equilibrium bimetallic alloy submicrometer spheres *RSC Adv*. 2013;3: 79–83. <https://doi.org/10.1039/c2ra22119e>

16. Li C., Yamauchi Y. Facile solution synthesis of Ag@Pt core-shell nanoparticles with dendritic Pt shells. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013;15: 3490–3496. <https://doi.org/10.1039/c3cp44313b>

17. Kaabipour S., Hemmati S. A review on the green and sustainable synthesis of silver nanoparticles and one-dimensional silver nanostructures. *Beilstein Journal of Nanotechnology*. 2021;12: 102–136. <https://doi.org/10.3762/bjnano.12.9>

18. Kato M. Preparation of ultrafine particles of refractory oxides by gas-evaporation method. *Japanese Journal of Applied Physics*. 1976;15(5): 757–760. <https://doi.org/10.1143/JJAP.15.757>

19. Minakov A., Rudyak V. Ya, Pryazhnikov M. I. Systematic experimental study of the viscosity of nanofluids. *Heat Transfer Engineering*. 2021;42(12): 1024–1040. <https://doi.org/10.1080/01457632.2020.1766250>

20. Bashirnezhad K., Bazri S., Safaei M., Goodarzi M., Dahari M., Mahian O., Dalkılıça A., Wongwises S. Viscosity of nanofluids: a review of recent experimental studies. *International Communications in Heat and Mass Transfer*. 2016;73(4): 114–123. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2016.02.005>

21. Batchelor G. K. The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles. *Journal of Fluid Mechanics*. 1977;83(1): 97–117. <https://doi.org/10.1017/S0022112077001062>

22. Syzrantsev V. V., Zavyalov A. P., Bardakhanov S. P. The role of associated liquid layer at nanoparticles and its influence on nanofluids viscosity. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2014;72: 501. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2013.12.082>

23. Khavryuchenko V. D., Sheka E. F. Computational modeling of amorphous silica. 4. Modeling the initial structures. *Aerogel. Journal of Structural Chemistry*. 1994;35(3): 305–308. <https://doi.org/10.1007/BF02578281>

24. Lamberov V. F., Romanova A. A., Shmelev R. G., Sopin I. G., Characterization of acid-modified alumina as a support for reforming catalysts. *Kinetics and Catalysis*. 2020;61(1): 130–136. <https://doi.org/10.1134/s0023158420010097>

25. Morterra G., Bolis C., Magnacca V. IR spectroscopic and microcalorimetric characterization of Lewis acid sites on (transition phase) Al₂O₃ using adsorbed CO. *Langmuir*. 1994;10(6): 1812–1824. <https://doi.org/10.1021/la00018a033>

26. Нечипоренко А. П. *Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод*. СПб.: Лань, 2017. 284 с.

27. Сычев М. М., Черемисина О. А. Взаимосвязь кислотно-основных свойств поверхности наполнителя и диэлектрической проницаемости полимерных композиционных материалов на его основе. *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. 2014;57(12): 67–71. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23206884>

28. Syrkov A. G., Silivanov M. O., Sychev M. M., Rozhkova N. N. Alteration of the acid-base properties of the oxidized surface of disperse aluminum during the adsorption of ammonium compounds and the antifriction effect. *Glass Physics and Chemistry*. 2018;44(5): 474–479. <https://doi.org/10.1134/s1087659618050206>

29. Syzrantsev V. V., Arymbaeva A. T., Zavyalov A. P., Zobov K. V. The nanofluids' viscosity prediction through particle-media interaction layer. *Materials Physics and Mechanics*. 2022; 48(3): 386–396. http://dx.doi.org/10.18149/MPM.4832022_9

30. Номоев А. В., Видулина Л. С. Фрактальная размерность границ зерен керамики с нанодисперсными добавками. *Журнал технической физики*. 2012;82(12): 139–142. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=20325769>

31. Syzrantsev V. V., Larina T. V., Abzaev Yu. A., Paukstis E. A., Kostyukov A. I. Structural, surface and optical properties of nanoalumina produced by various ways. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering/* 2020;1000(1): 012001. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1000/1/012001>

32. Syzrantsev V. V., Paukstis E. A., Larina T. V. Surface polymorphism of silica nanoparticles. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020;1008(1): 012030. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/1008/1/012030>

33. Bardakhanov S. P., Vasiljeva I. V., Mjakin S. V., Kuksanov N. K. Surface functionality features of nano-sized silica obtained by electron beam evaporation at

ambient pressure. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2010;2010: 241695. <https://doi.org/10.1155/2010/241695>

34. Mewis J., Wagner N. J. *Colloidal suspension rheology*. Cambridge University Press; 2011. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511977978>

Информация об авторе

Сызранцев Вячеслав Валерьевич, к. ф - м. н., директор Научно-исследовательского центра коллективного пользования «Нанотехнологии и Наноматериалы», Грозненский государственный нефтяной технический университет им. акад. М. Д. Миллионщикова (Грозный, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-5388-8224>

vvveliga@mail.ru

Поступила в редакцию 20.03.2022; одобрена после рецензирования 22.04.2022; принята к публикации 15.05.2022; опубликована онлайн 25.09.2022.