

УДК 621.794:541.67

М.М. СЫЧЕВ*, Т.С. МИНАКОВА**, С.В. МЯКИН*, Е.С. ВАСИНА*,
К.А. ФРОЛКИНА**, Т.В. ХАМОВА***, О.А. ШИЛОВА***

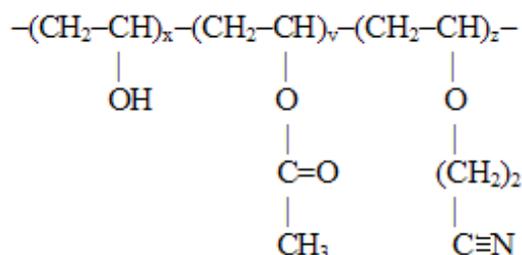
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ BaTiO₃ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО – ОБОЛОЧКА»¹

Исследована диэлектрическая проницаемость композиционного материала на основе титаната бария со структурой «ядро – оболочка» в качестве наполнителя и цианэтилового эфира поливинилового спирта в качестве полимерной матрицы. Структуру «ядро – оболочка» получали модифицированием субмикронных частиц титаната бария оксидными нанослоями золь-гель-методом и плазмохимическим осаждением в кипящем слое. Установлено, что модифицирование наполнителя позволяет варьировать диэлектрическую проницаемость в широких пределах за счет кислотно-основных взаимодействий между наполнителем и полимером. Показано, что полученные результаты хорошо аппроксимируются модифицированным уравнением Лихтенеккера. Установлен рост тангенса диэлектрических потерь композитов при увеличении содержания способных к адсорбции воды центров на поверхности наполнителя.

Ключевые слова: композит, титанат бария, диэлектрическая проницаемость, тангенс диэлектрических потерь, ядро – оболочка.

Введение

Полимерно-неорганические композиционные материалы с высокой диэлектрической проницаемостью (ϵ), сочетающие вязкоэластические свойства связующего и диэлектрические свойства наполнителя, необходимы для создания тонких защитных слоев в составе различных электронных устройств, в частности дисплеев и гибких люминесцентных панелей, благодаря сочетанию свойств полимера с функциональными свойствами наполнителя [1–4]. Одним из наиболее перспективных материалов данного типа являются композиты на основе сегнетоэлектрического наполнителя титаната бария (BaTiO₃), обладающего одним из наивысших значений ϵ среди неорганических материалов (~ 4400), и цианэтилового эфира поливинилового спирта (ЦЭПС) в качестве полимерной матрицы с одним из наиболее высоких значений ϵ среди полимеров (до $\epsilon \sim 25$). Использование цианэтилового эфира поливинилового спирта обусловлено одновременным присутствием сильно полярных нитрильных (C≡N), карбонильных (C=O) и гидроксильных (OH) групп, способных к ориентации под действием внешнего электрического поля [5]:



Вместе с тем диэлектрическая проницаемость композита в целом в значительной степени определяется характером распределения наполнителя в связующем и межфазным взаимодействием между компонентами. В связи с этим актуальной задачей является управление функциональным составом поверхности дисперсного наполнителя, в частности формирование структуры наполнителя типа «ядро – оболочка» с особой функциональностью поверхности, обеспечивающей усиление межфазных взаимодействий по кислотно-основному и донорно-акцепторному механизму. Ранее [6, 7] нами было показано, что диэлектрическая проницаемость композитов состава ЦЭПС-BaTiO₃ коррелирует с содержанием на поверхности титаната бария основных гидроксильных

¹ Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 14-07-00277 и Минобрнауки РФ (гос. контракт 14.574.21.0002).

групп с величиной pK_a 7–13, взаимодействующих с кислотными гидроксильными группами в составе ЦЭПС.

В серии ранее проведенных исследований [8–10] нами были синтезированы наполнители на основе BaTiO_3 (ядро) с оболочкой из осаждаемых золь-гель-методом различных оксидных нанослоев. Так, нанесение нанослоя Nb_2O_5 позволило повысить ϵ композитов до ~ 200 относительно ~ 150 при использовании немодифицированного BaTiO_3 , за счет изменения функционального состава поверхности титаната бария.

В продолжение указанных исследований в данной статье рассмотрена возможность регулирования диэлектрических характеристик композиционных материалов за счет модифицирования наполнителя формированием на его поверхности оксидных нанослоев и проведен расчет влияния содержания определенных функциональных групп на поверхности BaTiO_3 на диэлектрическую проницаемость композитов на его основе.

Экспериментальная часть

Титанат бария марки НРВТ-1В производства FujiTitanium (Япония) со средним размером частиц 300–400 нм, удельной поверхностью $S_{\text{уд}} = 2.47 \pm 0.04 \text{ м}^2/\text{г}$ и диэлектрической проницаемостью $\epsilon \approx 4400$ модифицировали введением в его поверхностный слой ряда оксидных компонентов с использованием золь-гель-метода и плазменного осаждения.

Синтез кремнезоля SiO_2 осуществляли в соответствии с общей методикой, описанной в [7, 8], при комнатной температуре на основе тетраэтоксисилана (ТЭОС), гидролизованного в водно-спиртовой кислой среде (с концентрацией 25 мас. % по ТЭОС). Для изучения возможности усиления взаимодействий в системе в отдельных образцах в состав наполнителя в дополнение к SiO_2 вводили оксид алюминия (из водного раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ из расчета соотношения $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 30:70$ мас. % в получаемом оксидном покрытии), а также полимерные добавки полиионен (олигомерная соль четвертичного аммония) и гиперразветвленный полимер (четырёхлучевой полиол с 64 концевыми ОН-группами), эти образцы обозначены “ $\text{SiO}_2 + \text{ПИ}$ ” и “ $\text{SiO}_2 + \text{ГРП}$ ” соответственно. С использованием аналогичного подхода BaTiO_3 модифицировали введением в поверхностный слой оксида тантала Ta_2O_5 (путем гидролиза раствора TaCl_5).

Кроме того, поверхность титаната бария модифицировали посредством гидратации в условиях, аналогичных формированию указанных слоев (вместо соответствующих растворов использовали дистиллированную воду), с целью изучения влияния гидратации на функциональный состав поверхности. Для удаления непрореагировавших компонентов полученные образцы подвергали отжигу при температуре $700 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

В отдельной серии экспериментов поверхность BaTiO_3 модифицировали нанесением слоев оксидов магния (MgO_x) и циркония (ZrO_2) методом плазменного осаждения с использованием установки для обработки поверхности в условиях неравновесной плазмы Булат ННВ-6.БИ1.

Количество вводимых в состав поверхностного слоя наполнителя модифицирующих добавок во всех случаях составляло около 1 %.

Удельную поверхность образцов исходного и модифицированного титаната бария определяли методом тепловой десорбции азота на сорбтометре СОРБИ@N.4.1 и рассчитывали по методу БЭТ.

Функциональный состав поверхностного слоя образцов модифицированного BaTiO_3 исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов в диапазоне pK_a в интервале от -4.4 до 14.2 , основанным на селективной адсорбции индикаторов на поверхностных центрах с соответствующими значениями pK_a и количественном определении их содержания на основе спектрофотометрического измерения изменений оптической плотности индикаторов в результате взаимодействия с поверхностью исследуемого материала. Подробное описание метода приведено в [12].

Полученные материалы диспергировали в 5 мл 30 мас. %-го раствора ЦЭПС (производства ОАО «Пластполимер», $M_w \approx 55000$, $\epsilon \approx 19$) в диметилформамиде в расчетном количестве, соответствующем концентрации наполнителя 40 об. % в сухом композите, после чего полученные композиты наносили на алюминиевые подложки, высушивали и измеряли их диэлектрическую проницаемость при частоте 1 кГц с использованием измерителя иммитанса Е7-20 (МНИПИ) в соответствии с методикой, описанной в [7].

Результаты и их обсуждение

Измерение диэлектрических свойств исследуемых композитов показало, что значительный (примерно в 2 раза) рост их диэлектрической проницаемости ϵ композитов достигается только при осаждении слоя SiO₂ без дополнительных добавок, в то время как во всех остальных случаях диэлектрическая проницаемость композитов существенно снижается (таблица).

Диэлектрические свойства образцов модифицированного BaTiO₃ и композитов ЦЭПС-BaTiO₃

Образцы титаната бария		Параметр		
		$S, \text{ м}^2/\text{г}$	ϵ	$\text{tg}\delta$
Немодифицированный BaTiO ₃		2.1	125.8	0.36
Модифицирование BaTiO ₃ разными методами				
Использование золь-гель- метода	Гидратация	1.7	68.4	1.3
	SiO ₂	188.0	242.3	0.22
	SiO ₂ + Al ₂ O ₃	8.1	81.3	0.80
	SiO ₂ + ПИ	31.2	86.8	0.05
	SiO ₂ + ГРП	38.5	38.9	0.11
Плазменное осаждение	Ta ₂ O ₅	10.7	81.0	0.12
	MgO	-	55.6	0.18
	ZrO ₂	-	44.0	0.29

Анализ полученных данных свидетельствует об отсутствии корреляции между величинами ϵ и $S_{\text{уд}}$ для всей серии исследуемых образцов, что свидетельствует о том, что на свойства материала влияет не вся поверхность BaTiO₃, а определенные активные центры. В то же время корреляционный анализ подтверждает наличие ранее установленной в [7, 8] корреляции между ϵ композитов и измеренным методом адсорбции кислотно-основных индикаторов содержанием брэнстедовских нейтральных ($pK_a \sim 7.3$) и основных ($pK_a \sim 12.8$) центров (ОН-групп) на поверхности наполнителя (рис. 1), что свидетельствует о специфическом взаимодействии наполнителя со связующим с участием указанных центров и кислотных гидроксильных групп в составе ЦЭПС.

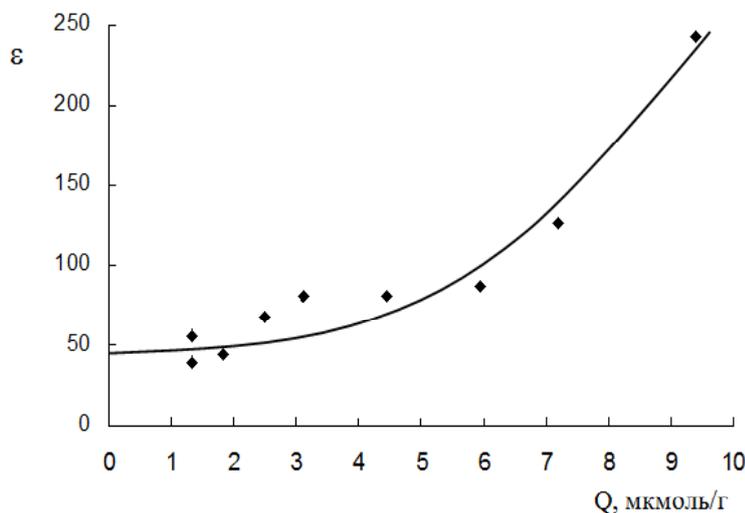


Рис. 1. Диэлектрическая проницаемость композитов состава ЦЭПС – BaTiO₃ в зависимости от содержания центров с pK_a 7.3 и 12.8 на поверхности наполнителя. Точки – экспериментальные данные, линия – аппроксимация уравнениями (1) и (2)

Учет влияния функционального состава поверхности наполнителя на диэлектрическую проницаемость композита на его основе осуществляли с использованием уравнения Лихтенкера [13]:

$$\epsilon^k = \phi_1 \epsilon_1^k + \phi_2 \epsilon_2^k, \quad (1)$$

где ϵ_1 и ϵ_2 – значения диэлектрической проницаемости титаната бария (4400) и ЦЭПС (19) соответственно; ϕ_1 и ϕ_2 – объемные доли BaTiO₃ (0.4) и ЦЭПС (0.6); k – параметр, учитывающий структу-

ру композита и принимающий значения от -1 (минимальная диэлектрическая проницаемость композитов, для данной системы 31.5) до 1 (максимальная диэлектрическая проницаемость композитов, для данной системы 1770).

Доля используемых модифицирующих оксидных добавок в составе наполнителя не превышает 1% , поэтому систему можно рассматривать как двухкомпонентную. Кроме того, введение добавок с диэлектрической проницаемостью ниже, чем у каждого из основных компонентов композита, может приводить только к снижению ε композита, тогда как мы наблюдаем как снижение, так и рост диэлектрической проницаемости в результате модифицирования. Соответственно основным фактором, определяющим изменение диэлектрических свойств композита при модифицировании, является изменение интенсивности межфазных взаимодействий в системе за счет регулирования функционального состава поверхности наполнителя.

Поскольку структура композита определяется межфазными взаимодействиями, величина коэффициента k в уравнении (1) должна определяться их интенсивностью, которая, в свою очередь, коррелирует с суммарным содержанием центров с pK_a 7,3 и 12,8 – $Q_{(7.3+12.8)}$. Соответственно величина коэффициента k должна быть связана с величиной параметра $Q_{(7.3+12.8)}$. В первом приближении можно считать, что величина k линейно зависит от содержания на поверхности наполнителя активных центров, по которым идет взаимодействие [10]

$$k = m_1 + m_2 \cdot Q_{(7.3+12.8)}, \quad (2)$$

где m_1 и m_2 – коэффициенты.

Представленные на рис. 1 экспериментальные данные аппроксимируются формулами (1) и (2) ($m_1 = -0.592$, $m_2 = 0.073$) и (1) с коэффициентом корреляции 0.98, что указывает на справедливость предложенного подхода к описанию изучаемой системы.

Следует отметить как рост ε композита до величины порядка 250, достигнутый в результате функционализации BaTiO_3 , так и возможность дальнейшего повышения диэлектрической проницаемости композита за счет дальнейшего увеличения содержания функциональных групп требуемого типа на поверхности наполнителя.

Помимо диэлектрической проницаемости важной характеристикой диэлектрических композиционных материалов является тангенс угла диэлектрических потерь. Предельные значения $\text{tg}\delta$ рассматриваемого композита, соответствующие конденсатору с параллельным и последовательным соединением элементов, можно рассчитать по следующим формулам [14]:

$$\text{tg}\delta_{\min} = \frac{(1 - \varphi_2)\text{tg}\delta_1\varepsilon_1 + \varphi_2\text{tg}\delta_2\varepsilon_2}{(1 - \varphi_2)\varepsilon_1 + \varphi_2\varepsilon_2} \approx 0.025; \quad (3)$$

$$\text{tg}\delta_{\max} = \frac{(1 - \varphi_2)\text{tg}\delta_1\varepsilon_2 + \varphi_2\text{tg}\delta_2\varepsilon_1}{(1 - \varphi_2)\varepsilon_2 + \varphi_2\varepsilon_1} \approx 0.18, \quad (4)$$

где φ_2 – объемная доля ЦЭПС; $\text{tg}\delta_1$, $\text{tg}\delta_2$ – значения тангенса угла диэлектрических потерь титаната бария и ЦЭПС соответственно.

В отличие от диэлектрической проницаемости экспериментальные значения $\text{tg}\delta$ композита коррелируют не с величиной $Q_{(7.3+12.8)}$, а с содержанием на поверхности наполнителя брэнстедовских кислотных центров с pK_a в интервале 2.5–4.1 ($Q_{(2.5-4.1)}$), как показано на рис. 2.

Величины тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости композитов не коррелируют друг с другом. Это позволяет предположить, что величина диэлектрических потерь определяется не структурой композита, а содержанием дополнительной фазы – влаги, адсорбированной на поверхности модифицированной дисперсной фазы с участием активных центров с pK_a 2.5–4.1. Это подтверждается тем, что влагосодержание исследуемых модифицированных образцов титаната бария коррелирует с тангенсом угла диэлектрических потерь композитов и согласуется с литературными данными. В частности, в [15] на примере более 30 минеральных веществ, используемых в качестве наполнителей в бетонах, было установлено, что физическая сорбция воды протекает на поверхностных центрах со значениями pK_a в диапазоне 0–7. В [16] было показано, что физическая сорбция воды на поверхности оксида алюминия различной модификации происходит на центрах с pK_a 2.5 и 4.1.

Существенное изменение тангенса угла диэлектрических потерь за счет указанного фактора при отсутствии его влияния на диэлектрическую проницаемость (отсутствие корреляции между величинами ε композита и $Q_{(2.5-4.1)}$ на поверхности наполнителя) обусловлено незначительностью вклада небольшого количества (не более нескольких процентов) воды с $\varepsilon = 80$ (при адсорбции на

поверхности твердого тела это значение снижается до 3–5) в величину ϵ композита, находящуюся на уровне 100–200.

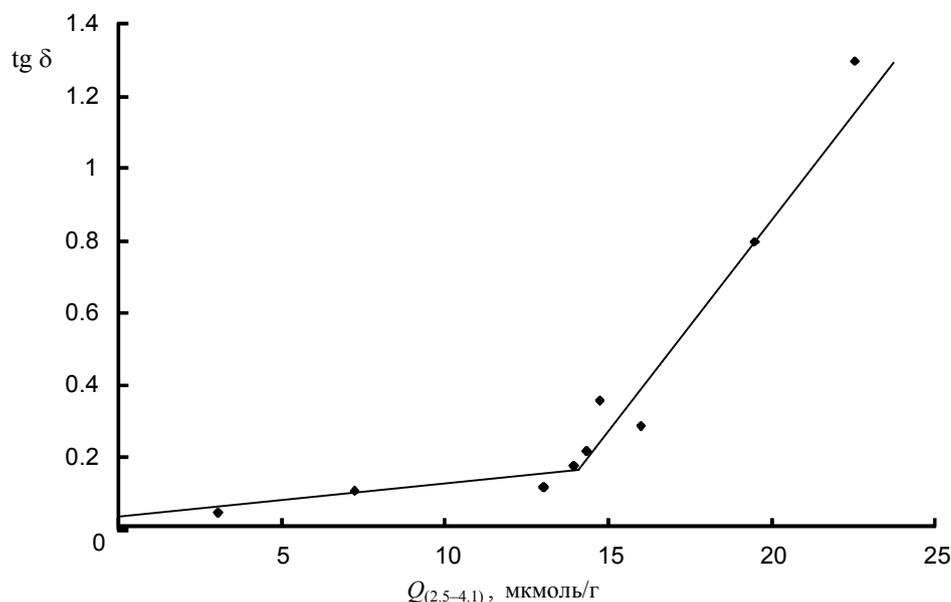


Рис. 2. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь композитов от суммарного содержания центров с pK_a 2.5–4.1 на поверхности наполнителя

Установленная зависимость характеризуется наличием двух линейных участков. Линейный рост диэлектрических потерь с ростом содержания активных центров, представленный на рис. 2, указывает на постоянство потерь в пересчете на одну молекулу, что возможно именно в случае адсорбции на центрах, имеющих близкие энергетические характеристики и соответственно узкое распределение по величинам pK_a . Первый из них находится в интервале 0.025–0.18 и при экстраполяции к $Q_{(2.5–4.1)} = 0$ соответствует $\text{tg} \delta = 0.028$, что незначительно превышает величину $\text{tg} \delta$, рассчитанную по формуле (3). При суммарном содержании данных активных центров свыше 13 мкмоль/г на зависимости наблюдается перегиб и возникает второй линейный участок, на котором величина $\text{tg} \delta$ существенно превышает расчетное предельное значение 0.18, а также значения $\text{tg} \delta$ отдельных компонентов. Такие линейные зависимости с переломом тангенса потерь от влаго-содержания хорошо известны в литературе [17]. Первый линейный участок относят к заполнению поверхности до монослоя, а второй – формированию следующих слоев физически сорбированных молекул воды. Снижение энергии связи воды с поверхностью во втором случае должно приводить к более интенсивному росту потерь, что соответствует увеличению угла наклона наблюдаемой зависимости на данном участке.

Заключение

Полученные данные показывают возможность значительного повышения диэлектрической проницаемости композитов состава ЦЭПС – титанат бария за счет использования подхода «ядро – оболочка». Рост обеспечивается улучшением совместимости компонентов в результате формирования на поверхности наполнителя функциональных групп, способных к кислотно-основному взаимодействию с полимерной матрицей. Показано, что полученные результаты хорошо аппроксимируются модифицированным уравнением Лихтенеккера.

В отличие от диэлектрической проницаемости величина тангенса угла диэлектрических потерь коррелирует с содержанием на поверхности наполнителя центров с pK_a 2.5–4.1, на которых протекает адсорбция воды.

В целом рассмотренный подход, основанный на управлении кислотно-основными межфазными взаимодействиями наполнителя с полимерным связующим, перспективен для разработки полимерно-неорганических композитов с улучшенными (управляемыми) электрическими, механическими и другими физическими характеристиками, зависящими от таких взаимодействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee J., Hyun J., Paik K.-W., Cho S.-D. // *Materials Science and Engineering*. – 2004. – V. 110. – P. 233–239.
2. Prasad A., Prasad K. Effective permittivity of random composite media: A comparative study // *Physica*. – 2007. – V. 396. – P. 132–137.
3. Cheremisina O.A., Sychev M.M., Sirotinkin N.V. // *Russ. J. of Appl. Chem.* – 2013. – V. 4. – P. 587.
4. Barber P., Balasubramanian S., Anguchamy Y., Gong S., Wibowo A., Gao H., Ploehn H., Loye H. Dielectric Materials for Pulse Power Energy Storage // *Materials*. – 2009. – V. 2. – P. 1697–1733.
5. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. – Л.: Химия, 1979. – 144 с.
6. Алексеев С.А., Корсаков В.Г., Сычев М.М., Лихачева О.В., Родионов А.Г., Еженкова Л.Л. // *Журнал физической химии*. – 2006. – Т. 80. – № 4. – С. 1–4.
7. Корсаков В.Г., Алексеев С.А., Сычев М.М., Цветкова М.Н., Комаров Е.В., Ли Б., Мякин С.В., Васильева И.В. // *Журнал прикладной химии*. – 2007. – Т. 80. – № 11. – С. 1908–1912.
8. Kolovangina E.S., Sheiko N.B., Mjakin S.V., Rodionov A.G., Shilova O.A., Panova T.I., Sychov M.M. // *International seminar "Initiatives for Crossing Boundaries within Science and Technology"*, Hamamatsu, Japan, November 25–28. – 2011. – P. 49.
9. Мякин С.В., Корсаков В.Г., Панова Т.И., Соснов Е.А., Фомченкова Ю.С., Сычев М.М., Шилова О.А. // *Физика и химия стекла*. – 2011. – Т. 37. – № 6. – С. 867–875.
10. Sychov M., Syrkov A., Nakanishi Y., Nara K., Kominami H., Mimura H. Acid-base aspect of control of nanocomposite electrical properties // *Smart Nanocomposites (2014)*, in press.
11. Хамова Т.В., Коловангина Е.С., Мякин С.В., Сычев М.М., Шилова О.А. // *Журнал общей химии*. – 2013. – Т. 83. – № 8. – С. 1365–1367.
12. Sychov M.M., Zakharova N.V., Mjakin S.V. Effect of milling on the surface functionality of Ba-TiO₃-CaSnO₃ ceramics // *Ceramics International*. – 2013. – V. 39. – P. 6821–6826.
13. Новые материалы / под ред. Ю.С. Карабасова. – М.: МИСИС, 2002. – 736 с.
14. Дульнев Г.Н., Волков Д.П., Доброчасов М.В. // *Инженерно-физический журнал*. – 1987. – Т. 52. – Вып. 3. – С. 425.
15. Шангина Н.Н. Прогнозирование физико-механических характеристик бетонов с учетом донорно-акцепторных свойств поверхности наполнителей и заполнителей: дис. ... докт. тех. наук. – СПб., 1998. – 387 с.
16. Иконникова К.В. Влияние структурных параметров оксида алюминия различной модификации на кислотно-основные свойства его поверхности: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2007. – 22 с.
17. Берлинер М.А. Измерения влажности. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергия, 1973. – 400 с.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), г. Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 05.08.14.

**Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

***Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, г. Санкт-Петербург, Россия
E-mail: msychov@yahoo.com; ltp@rambler.ru; tminakova@mail.tomsknet.ru

Сычев Максим Максимович, д.т.н., доцент, зав. кафедрой;
Минакова Тамара Сергеевна, к.х.н., доцент;
Мякин Сергей Владимирович, к.х.н., доцент;
Васина Екатерина Сергеевна, аспирантка;
Фролкина Ксения Андреевна, студентка;
Хамова Тамара Владимировна, к.х.н.;
Шилова Ольга Алексеевна, д.х.н., доцент.

M.M. SYCHEV, T.S. MINAKOVA, S.V. MYAKIN, E.S. VASINA, K.A. FROLKINA, T.V. KHAMOVA, O.A. SHILOVA

DIELECTRIC PROPERTIES OF COMPOSITES COMPRIZING BATIO₃ WITH “CORE-SHELL” STRUCTURE

The study is aimed at the development of polymer-inorganic dielectric composites useful as protective layers in electronic devices such as capacitors, displays and flexible electroluminescent devices. Dielectric constant of composite material on the basis of barium titanate with core-shell structure as a filler and cyanethyl ester of polyvinyl alcohol (CEPVA) as a polymeric matrix is investigated. Core-shell structure is formed by modification of submicron particles of barium titanate with oxide nanolayers using sol-gel method (SiO₂, SiO₂:Al₂O₃, SiO₂-polyionene, SiO₂-hyperbranched polymer as well as Ta₂O₅ layer) and plasmochemical modification in fluidized bed (MgO and ZrO₂ layers). It is shown that the permittivity of the studied composites grow with the content of Broensted centers with pK_a 7.3 and 12.8 on the filler surface corresponding to neutral and basic hydroxyl groups capable of interacting with acidic hydroxyls of CEPVA. Results were approximated by Likhtenekker's modified equation. The dielectric loss tangent of the composites is found to increase with the content of acidic hydroxyl groups with pK_a 2.5–4.1 on the filler surface responsible for water adsorption involving the stages of the first water monolayer formation and subsequent adsorption of the following layers as clearly indicated by two segments at the $\text{tg}\delta$ plot as a function of the content of water adsorption centers.

Keywords: composite, barium titanate, dielectric constant, tangent of dielectric losses, core-shell.

REFERENCES

1. Lee J., Hyun J., Paik K.-W., Cho S.-D. *Materials Science and Engineering*, 2004, vol. 110, pp. 233–239.
2. Prasad, K. Prasad. Effective permittivity of random composite media: A comparative study. *Physica*, 2007, vol. 396, pp. 132–137.
3. Cheremisina O.A., Sychov M.M., Sirotkin N.V. *Russ. J. of Appl. Chem.*, 2013, vol. 4, pp. 587.
4. Barber P., Balasubramanian S., Anguchamy Y., Gong S., Wibowo A., Gao H., Ploehn H., Loye H. Dielectric Materials for Pulse Power Energy Storage. *Materials*, 2009, vol. 2, pp. 1697–1733.
5. Nikolaev A.F., Okhrimenko G.I. *Water-soluble polymers*. Leningrad, Khimiya Publ., 1979, 144 p. [in Russian]
6. Alekseev S.A., Korsakov V.G., Sychov M.M., Likhacheva O.V., Rodionov A.G., Yezhenkova L.L. *Zhurnal fizicheskoy khimii*, 2006, vol. 80, no. 4, pp. 1–4. [in Russian]
7. Korsakov V.G., Alekseev S.A., Sychov M.M., Tsvetkova M.N., Komarov E.V., Li B., Mjakin S.V., Vasilyeva I.V. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 2007, vol. 80, no. 11, pp. 1908–1912. [in Russian]
8. Kolovangina E.S., Sheiko N.B., Mjakin S.V., Rodionov A.G., Shilova O.A., Panova T.I., Sychov M.M. *International seminar "Initiatives for Crossing Boundaries within Science and Technology"*. Hamamatsu, Japan, 2011, p. 49.
9. Mjakin S.V., Korsakov V.G., Panova T.I., Sosnov E.A., Fomchenkova Yu. S., Sychov M.M., Shilova O.A. *Fizika i khimiya stekla*, 2011, vol. 37, no. 6, pp. 867–875. [in Russian]
10. Sychov M., Syrkov A., Nakanishi Y., Hara K., Kominami H., Mimura H. Acid-base aspect of control of nanocomposite electrical properties. *Smart Nanocomposites* (2014), in press.
11. Khamova T.V., Kolovangina E.S., Mjakin S.V., Sychev M.M., Shilova O.A. *Zhurnal obschey khimii*, 2013, vol. 83, no. 8, pp. 1365–1367. [in Russian]
12. Sychov M.M., Zakharova N.V., Mjakin S.V. Effect of milling on the surface functionality of BaTiO₃–CaSnO₃ ceramics. *Ceramics International*, 2013, vol. 39, pp. 6821–6826.
13. Karabasov Yu.S., ed. *New Materials* [Novye materialy]. Moscow, MISIS, 2002, 736 p. [in Russian]
14. Lulnev G.N., Volkov D.P., Dobrochasov M.V. *Inzhenerno-tekhnicheskyy zhurnal*, 1987, vol. 52, no. 3, p. 425. [in Russian]
15. Shangina N.N. Prognozirovanie fiziko-mekhanicheskikh kharakteristik betonov s uchedom donorno-aktseptornykh svoystv poverkhnosti napolniteley i zapolniteley: dis. dokt. tekhn. nauk. SPb., 1988, 387 p. [in Russian]
16. Ikonnikova K.V. Vliyaniye strukturnykh parametrov oksida alyuminiya razlichnoy modifikatsii na kislotno-osnovnyye svoystva yego poverkhnosti: avtoref. dis. kand. khim. nauk. – Tomsk, 2007, 22 p. [in Russian]
17. Berliner M.A. *Izmerenie vlazhnosti*. Izd. 2. Moscow, Energiya Publ., 1973, 400 p. [in Russian]