УДК 544.72

ПРОТОННА ПРОВІДНІСТЬ ТА РЕЛАКСАЦІЙНІ ПРОЦЕСИ В СИСТЕМІ ПІРОГЕННИЙ АЛЮМОКРЕМНЕЗЕМ–ВОДА

Л.С. Андрійко*, В.І. Зарко, О.В. Гончарук, В.М. Гунько

Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Методом термостимульованої деполяризації досліджено релаксаційні процеси та протонну провідність в кластерах води, що формуються в 1–10 % водних суспензіях пірогенних кремнезему та алюмокремнезему, що містить від 1 до 8 % оксиду алюмінію. Встановлено, що наночастинки нанооксидів утворюють тривимірну просторову структуру, що зумовлює перерозподіл інтенсивностей релаксуючих кластерів води (льоду) в спектрах термостимульованої деполяризації, а також появу нових релаксуючих структур, які не утворюються в дистильованій воді.

ВСТУП

Високодисперсні оксиди знаходять широке застосування в хімії та медицині [1–4]. Пірогенні алюмокремнеземи (АК) є відносно новими матеріалами, що одержані наприкінці XX століття шляхом високотемпературного гідролізу з $AlCl_3$ в киснево-водневому полум'ї. В теперішній час їх широко застосовують як наповнювачі, каталізатори та носії каталізаторів [5–8]. АК (або алюмосилікати) є типовими представниками кислотно-основних каталізаторів. Поверхня пірогенних АК неоднорідна за природою активних центрів і має значну кислотність (до $H_0 \le -3.0$) [4–9]. Присутність на поверхні пірогенних АК алюмосилоксанових кислих містків ≡AlO(H)Si≡ обумовлює бренстедівську кислотність, а неповністю О-координовані атоми Al утворюють льюїсівські кислотні центри, які, як і бренстедівські центри, беруть участь в різноманітних адсорбційних і каталітичних процесах [4–8]. Застосування пірогенних АК в медицині передбачає використання води як дисперсійного середовища. Природа активних центрів поверхні пірогенних АК може впливати як на властивості граничного шару води, так і на макровластивості системи, пов'язані зі структуроутворенням в дисперсіях в цілому.

Метод термостимульованої деполяризації (ТСД) як релаксаційний метод широко застосовується для досліджень електрофізичних процесів в оксидних системах, оскільки має високу інформативність разом з простою технічною реалізацією, а також ефективною обробкою експериментальних даних [10–12]. Використання релаксаційних методів базується на визначенні перехідних характеристик діелектрика в процесі його релаксації [10–12]. ТСД дозволяє дослідити релаксацію кластерів води у водних дисперсіях АК.

Метою роботи було визначення впливу природи поверхні АК на кластероутворення і електрофізичні властивості води в дисперсіях з різним вмістом твердої фази.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Було використано пірогенні кремнезем (А-300, $S_{пит} = 230$ м^2/г) та алюмо-кремнеземи АК1, АК3, АК8 (C_{Al2O3} – 1, 3, 8 %, $S_{пит} = 207$, 188 та 308 м^2/г відповідно), синтезо-вані на Калуському заводі ІХП НАН України. Водні суспензії зразків концентрацією від 1 до 10 мас. % готували методом ультразвукової (УЗ) обробки (УЗДН-А) протягом 5 хв при частоті 22 кГц.

Суть фізичного явища і метода ТСД полягає в тому, що досліджуваний об'єкт (напівпровідник чи діелектрик) спочатку поляризується, тобто в ньому створюється просторово неоднорідний розподіл носіїв заряду і (або) анізотропна орієнтація полярних молекул (диполів). Зазвичай поляризація досягається шляхом накладання сильного електростатичного поля, під дією якого полярні молекули або диполі орієнтуються переважно вздовж поля. Ця структура заморожується рідким азотом. Потім без поля вона розморожується, і впорядкована система диполів релаксує при нагріванні. Під релаксаційним процесом розуміють встановлення рівноважного стану в системі, що складається з багатьох частинок, які

* контактный автор *andriykolyuda@gmail.com*

перебувають в тепловому русі. При переході діелектрика з нерівноважного стану в рівноважний йому доводиться долати активаційний бар'єр (один чи декілька). До факторів, які сприяють подоланню бар'єру, відносяться тепловий рух, світловий потік, електричне поле, механічне навантаження тощо. В загальному випадку, будь-яка з релаксаційних характеристик системи є функцією збуджуючих факторів [11].

Спектри ТСД одержували на приладі виробництва СКБ (м. Ангарськ, Росія) в діапазоні температур 90–265 K. При цьому термостимульована деполяризація відбувалася при нагріві короткозамкненого зразка, який попередньо поляризувався електростатичним полем. Струм короткого замикання в зовнішньому колі обумовлено як струмом провідності, так і струмом зміщення, причому струм провідності обумовлюється внутрішнім неоднорідним електричним полем.

Таблетки (діаметр 30 мм, товщина ~ 1 мм) із замороженою водною суспензією досліджуваних зразків були поляризовані при 265 K в електростатичному полі при $F \sim (2–5)\times10^5$ В/м і охолоджені до 90 K. Витримка зразків при поляризації при 265 K складала 3 хв, при цьому не спостерігалося помітного підвищення температури внаслідок омічного нагріву. Потім зразки нагрівалися без поля з постійною швидкістю $h = 0.05$ K/c. Помилка вимірювань складала для температури $\delta_T = \pm 2$ K, для струму $\delta_I = \pm 5$ % і для швидкості нагріву $\delta_h = \pm 5$ %. Струм, обумовлений деполяризацією зразка, реєструвався високоомним цифровим вольтметром В7-30, що дозволяє проводити вимірювання в діапазоні 10^{-14}–10^{-7} А.

Енергія активації деполяризації (E_a^{∂}) кластерів води може бути розрахована методом Гарлика-Гибсона [11], коли висхідна ділянка кривої струму ТСД для dc-релаксації (direct current- релаксації) описується рівнянням Арреніуса. Отже, кут нахилу прямої, побудованої в координатах $\ln I$, $1/T$, дозволяє розрахувати енергію активації. Розподіл енергії активації деполяризації було розраховано за рівнянням [12]

$$I(T) = S_{el}\Pi_0 \int_{E_{\min}}^{E_{\max}} \sum_{i=1}^{N} w_0^i \exp\left\{ -\frac{E}{k_B T} - \frac{w_0^i k_B T^3}{Eb} \exp\left(-\frac{E}{k_B T} \right) + \frac{w_0^i k_B T_0^3}{Eb} \exp\left(-\frac{E}{k_B T_0} \right) \right\} f(E) dE , \qquad (1)$$

де

$$w_0^i = \frac{b}{k_B T_i^3} (E + k_B T_i) \exp\left(\frac{E}{k_B T_i} \right), \qquad (2)$$

S_{el} – площа поверхні електродів, Π_0 – поляризація при заморожуванні, k_{B} – константа Больцмана, T_0 – початкова температура деполяризації, T_i – температура i-того ТСД-максимуму.

Рівняння Гіббса-Томсона для залежності температури замерзання від розмірів пор можна трансформувати в інтегральне рівняння для струму ТСД [12]

$$I(T_m) = A' \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \left(\frac{k}{(T_{m,\infty} - T_m(R))R} \right)^2 f_V(R) dR , \qquad (3)$$

де $R_{\max}$ і $R_{\min}$ – максимальний і мінімальний радіус пор (чи розмірів відповідних водних структур), A' – константа, k – функція температури.

РЕЗУЛЬТИ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

В спектрі ТСД 1 % водної суспензії кремнезему (рис. 1, *б*) спостерігаються суттєві відмінності від спектра ТСД дистильованої води (рис. 1, *а*). Найбільш значущими відмінностями є збільшення кількості релаксуючих кластерів води (льоду) малих розмірів в діапазоні температур 90–160 K (рис. 1, область *А*) з енергіями активації деполяризації води (E_a^{∂}) від 10 до 20 кДж/моль [12]. Діапазон спектрів ТСД в інтервалі температур 160–240 K відповідає релаксації кластерів та доменів об'ємної води з E_a^{∂} = 30–50 кДж/моль (рис. 1, область *Б*).

Такі зміни обумовлені появою у воді пірогенного кремнезему, а також утворенням наночастинками твердої фази тривимірної просторової структури (тобто просторовим обмеженням кластерів води). Вони залежать від концентрації пірогенного оксиду SiO_2 або АК у воді (рис. 2), причому суцільна тривимірна сітка наночастинок кремнезему утворюється у водному середовищі при його

концентрації ≥ 7.5 мас. % [15]. Це приводить до перерозподілу інтенсивностей релаксуючих кластерів води (льоду) в спектрах ТСД та до появи нових релаксуючих структур, які не утворюються в дистильованій воді (див. рис. 1 та таблицю).

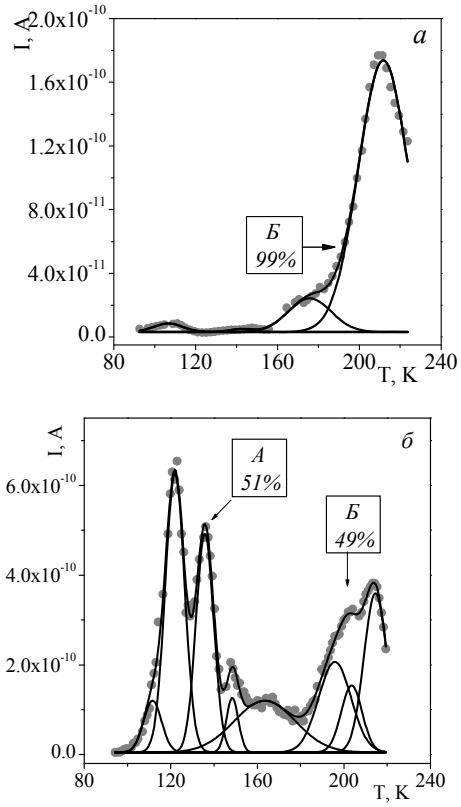


Рис. 1. Спектри ТСД: *а* – дистильована вода, *б* – 1 % водна суспензія А-300

Порівняння релаксаційних процесів у дистильованій воді та 1 % суспензії пірогенного кремнезему, показує (рис. 1), що в присутності наночастинок SiO_2 як в області *А*, так і в області *Б* значно збільшилась кількість релаксуючих характеритичних доменів (кластерів) води.

Область *А* (Т = 100–160 К) – в присутності наночастинок А-300 піки T_1 та T_4 зміщуються на 6 К в напрямку більш високих температур, при цьому їх інтенсивність зростає більше, ніж на порядок завдяки поляризації шарів зв'язаної води електростатичним полем поверхні оксиду. З'являються два нові найбільш інтенсивні релаксаційні піки T_2 та T_3, що вказує на утворення великої кількості малих за розмірами кластерів води (льоду). Внесок самого кремнезему чи АК (поверхневих ОН-груп) в струм ТСД незначний, оскільки кількість молекул води значно перевищує кількість поверхневих груп оксидів.

Область *Б* (Т = 160–240 К) – пік T_5 зміщується на 12 К в напрямку більш низьких температур, при цьому його інтенсивність збільшується на порядок. Пік T_8 зміщується на 4 К аналогічно T_5, а його інтенсивність практично не зростає. З'являються два нові релаксаційні піки – T_6 та T_7. Їх інтенсивність зіставна з інтенсивністю піка об'ємної води в дистильованій воді. Відповідно до літературних даних [10, 12], а також згідно даних, наведених на рис. 1 і в таблиці, така поведінка може свідчити про те, що наночастинки кремнезему розупорядковують структуру доменів води і сприяють утворенню малих кластерів з низьким числом (n) водневих зв'язків ($n \sim 1$–2) та перерозподілу кластерів об'ємної води (область *Б* з $n \sim 4$).

Природа активних центрів поверхні пірогенних оксидів Al_2O_3/SiO_2 може суттєво впливати на міжфазні процеси завдяки тому, що такі центри формують водневі зв'язки сильніші, ніж молекули води з ізольованою силанольною групою Si–OH. Крім того, наявність на поверхні АК кислих металсилоксанових містків, які в присутності води будуть дисоціювати, може призвести до зміни структури подвійного електричного шару (ПЕШ), концентрації рухливих протонів та зміщення ізоелектричної точки, а також будуть впливати на протонну провідність (dc-релаксацію) системи «пірогенний алюмокремнезем – вода».

Відомо, що поверхня АК, на відміну від кремнезему [13, 14], містить чотири- та шестикоординовані атоми Al, а також алюмосилоксанові містки Si–O–Al і Si–O(H)–Al та групи Al–OH [4, 5, 7]. Крім того, при концентрації Al_2O_3 в АК більше 1 мас. % можливе утворення на поверхні АК окремої фази Al_2O_3. Такі відмінності у будові поверхні АК у порівнянні з поверхнею кремнезему проявляються в спектрах ТСД 1 % водних суспензій відповідних зразків (АК1, АК3, АК8, рис. 3). В цьому ряду максимальний пік ТСД в області *А* ($T < 160$ К) спостерігається для АК8 (рис. 4), що має максимальний поверхневий вміст оксиду алюмінію [9]. Надлишок поверхневого оксиду алюмінію обумовлює найбільше збурення структури граничної води, тобто її максимальну кластеризацію. Це

знаходить відображення у формі розподілів енергії активації деполяризації (рис. 4, *а*) кластерів води, $f(E_a^0)$, та релаксуючих водних структур за розмірами, $f(R)$ (рис. 4, *б*). У водній суспензії АК8 практично не утворюються великі об'ємні домени води та зростає вірогідність утворення малих (діаметром 1–2 нм) кластерів води (рис. 3, 4).

Таблиця. Температури релаксації T_{max} (K) та інтегральні інтенсивності I (нА×K) піків ТСД* заморожених 1 % водних суспензій пірогенних оксидів

		Релаксаційні максимуми																
<160K Обл. А	*Зразки*	1		2		3		4		5		6		7		8		*>160K Обл. Б*
		T_m	I	T_m	I	T_m	I	T_m	I	T_m	I	T_m	I	T_m	I	T_m	I	
1 %	H_2O	106	0.06	-				142	0.02	175	0.4	-	-	-	-	211	2.9	99 %
51 %	А-300	112	1.2	122	6.9	136	5	148	0.8	163	4.1	196	3.8	204	1.8	215	3.8	49 %
51 %	АК1	-	-	127	1.9	138	1.3	151	0.3	-	-	-	-	-	-	212	3.3	49 %
62 %	АК3	-	-	122	1.5	133	0.6	-	-	-	-	195	0.2	-	-	-	1.2	38 %
86 %	АК8	-	-	-		135	2.0	147	0.5	-	-	195	0.4	-	-	-	-	14 %

*нумерація піків (1–8) відповідає збільшенню температури і в подальшому тексті ці піки позначаються як $T_1 - T_8$

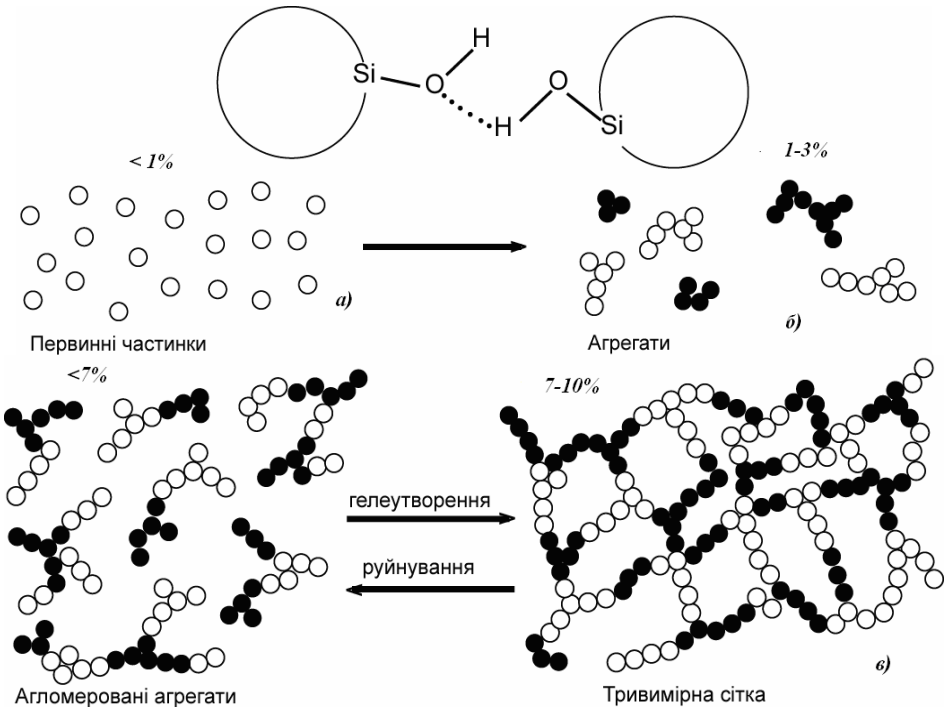


Рис. 2. Структуроутворення у водних суспензіях пірогенних оксидів або оксидних систем: *а* – < 1 мас. %, *б* – 1–3 мас. %, *в* – 7–10 мас. %

Зміна природи активних центрів поверхні оксидних систем (в SiO_2 – гідроксильні групи, а в АК – кислі SiO(H)Al містки [3–5, 7, 8]) впливає на величину енергії активації протонної провідності $\sigma(E_a)$. Найменша енергія активації провідності реєструється для 1 % водних суспензій пірогенних АК, а поверхнева концентрація атомів Al в АК [9] не впливає на величини $\sigma(E_a)$: $\sigma(E_a^{AK8}) \approx \sigma(E_a^{AK3}) \approx \sigma(E_a^{AK1}) \approx \approx \sigma(E_a^{H2O}) < \sigma(E_a^{SiO2})$ (рис. 5, *а*).

Протонна провідність у водних суспензіях АК починається при вищих температурах ($T \approx 240$ K), ніж в суспензіях кремнезему ($T \approx 220$ K) при однаковій концентрації твердої фази у водному середовищі, що також обумовлено структурними особливостями систем «тверда фаза–вода» (оснóвні центри АК можуть бути пастками для рухливих протонів, АК утворюють більші за розміром агрегати і агломерати, ніж кремнезем, тобто розбавлені суспензії стають агрегативно нестабільними). Водні суспензії АК3 характеризуються значеннями $\sigma(E_a)$, типовими для переносу протона у водному середовищі по стрибковому

механізму за винятком суспензії АК3 з концентрацією $C_{АК3} = 10$ мас. %, для якої виявлено дві енергії активації $\sigma(E_{a1}^{АК3}) = 71$ кДж/моль та $\sigma(E_{a2}^{АК3}) = 28$ кДж/моль (рис. 5, *б*).

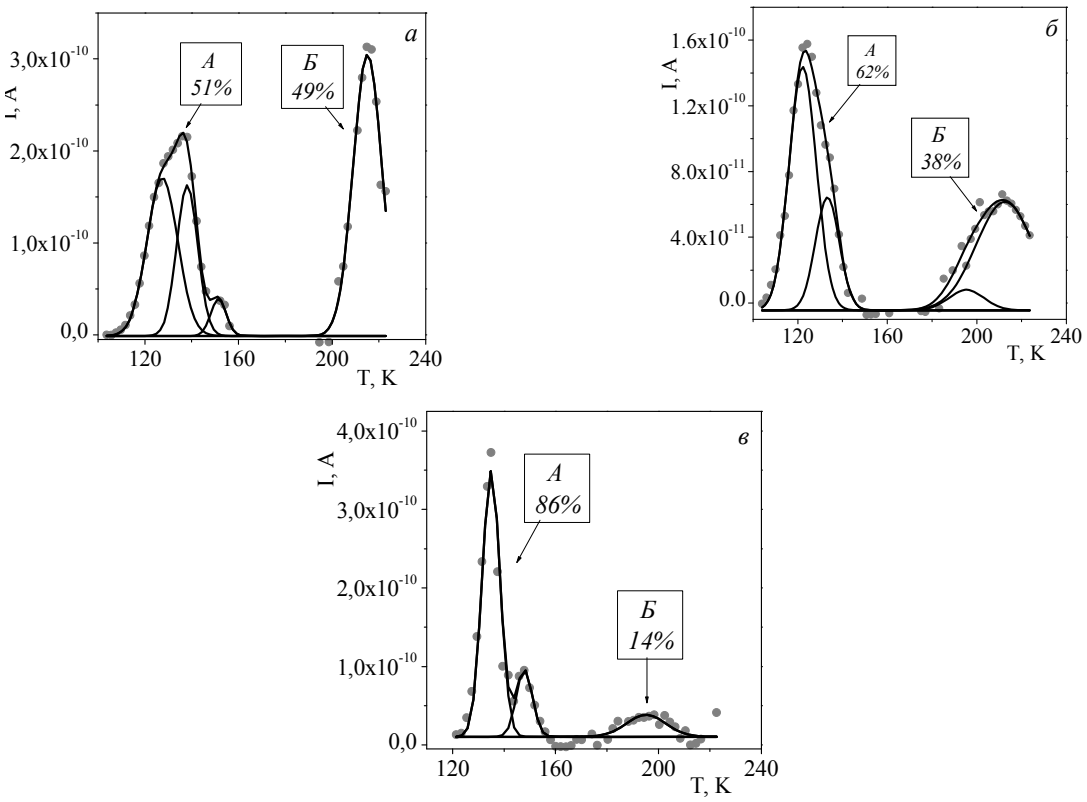
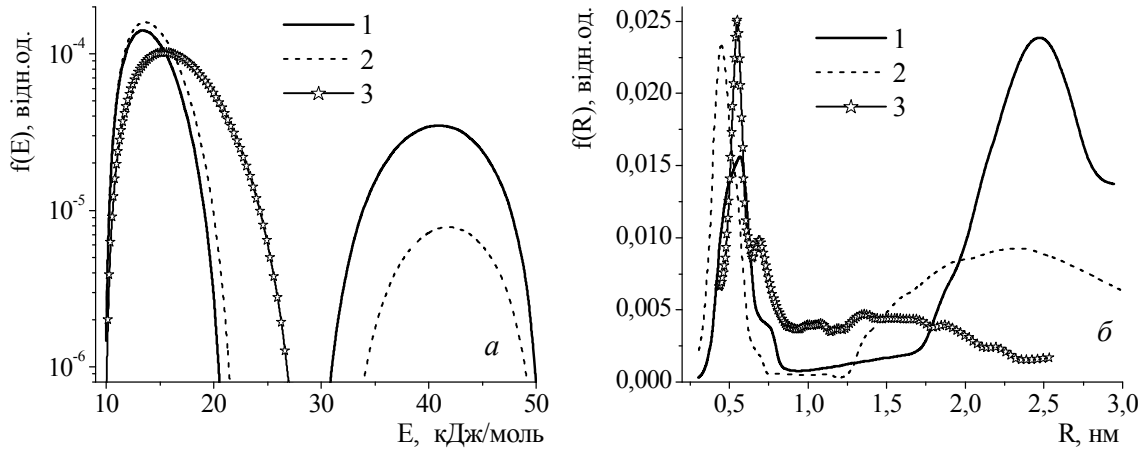


Рис. 3. Спектри ТСД 1 % суспензій вихідних алюмокремнеземів: *а* – АК1, *б* – АК3, *в* – АК8



а *б*

Рис.4. *а* – залежності функцій розподілу енергії активації деполяризації води в 1 % водних суспензіях пірогенних алюмокремнеземів: *1* – АК1, *2* – АК3, *3* – АК8; *б* – відповідні функції розподілу за розмірами релаксуючих водних структур

Збільшення концентрації твердої фази (АК3) у водній суспензії призводить до поступового зменшення величини $\sigma(E_a^{АК3})$ внаслідок зростання концентрації кислих містків Si-O(H)-Al на міжфазній поверхні "пірогенний алюмокремнезем–вода". 3D будова системи стає

більш однорідною, але при значному збільшенні концентрації проявляється ефект обмеженого простору, зменшення кількості дисоційованих груп, що обумовлює зменшення протонної провідності. Тобто концентрація рухливих протонів (рис. 5, *б*), які вивільняються з кислотних центрів Si–O(H)–Al у водному середовищі, може бути нелінійною функцією концентрації оксиду в суспензії. Тому при $C_{АК3} \geq 10$ мас. % величина $\sigma(E_a^{АК3})$ зменшується в 3 рази порівняно зі значенням $\sigma(E_a^{АК3})$ для 1 % водної суспензії АК3 (рис. 5, *б*).

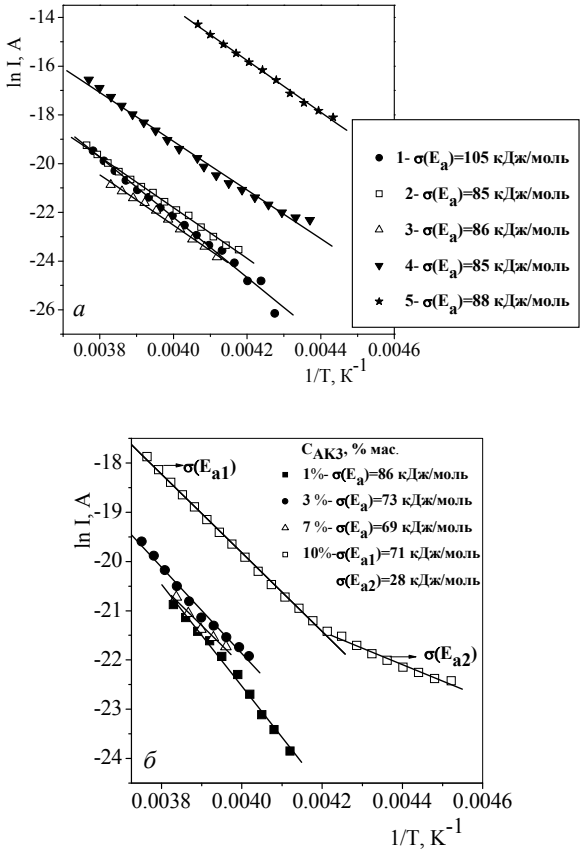


Рис. 5. Залежність ln I як функції від 1/T для водних суспензій пірогенних кремнезему та алюмокремнезему для 1 % водної суспензії: *а* – 1 – А-300, 2 – АК1, 3 – АК3, 4 – АК8, 5 – H_2O; водних суспензій пірогенного АК3 з різною концентрацією твердої фази: *б* – 1 – 1 мас. %, 2 – 3 мас. %, 3 – 7 мас. %, 4 – 10 мас. %

Дипольна релаксація кластерів води в суспензіях АК3 при $C_{АК3} = 1–10$ мас. % (область *А*, T < 160 K, рис. 6, *а*) залежить від концентрації твердої фази: при збільшенні концентрації оксиду кількість і інтенсивність релаксаційних процесів зменшується, що свідчить про зменшення кількості малих кластерів води. В області *Б* спостерігається суттєве збільшення інтенсивності кластерів «об'ємної» води, що пов'язано з сильнішою агрегацією частинок АК та утворенням тривимірної сітки (рис. 2), яка визначає розміри кластерів води (льоду) в суспензії.

Величина енергії активації протонної провідності для водних суспензій АК менша, ніж для водної суспензії вихідного кремнезему ($C_{окс} = 1$ мас. %) і практично не залежить від вмісту Al_2O_3 в АК (або від концентрації поверхневих атомів алюмінію [9]), що пов'язано зі збільшенням концентрації рухливих протонів, які утворюються внаслідок дисоціації молекул води на кислих алюмосилоксанових містках (рис. 6, *б*)

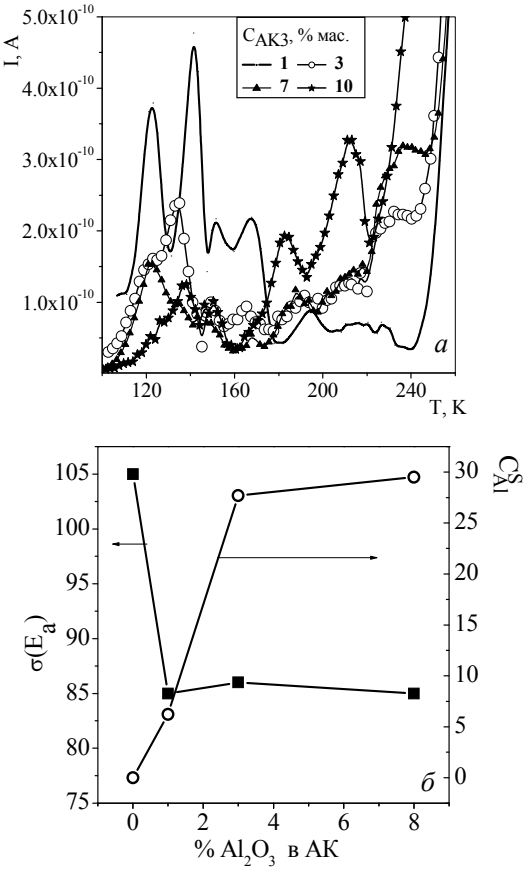


Рис. 6. Спектри ТСД водних суспензій пірогенного АК3 з різною концентрацією твердої фази – *а*; залежність енергії активації протонної провідності та поверхневого вмісту атомів алюмінію від концентрації оксиду алюмінію в пірогенних алюмокремнеземах – *б*

ВИСНОВКИ

Присутність пірогенного кремнезему чи алюмокремнезему у водному середовищі

сприяє утворенню кластерів води малих розмірів, а збільшення концентрації Al_2O_3 на поверхні пірогенного АК перешкоджає утворенню великих доменів об'ємної води в системі внаслідок збільшення неоднорідності поверхні, зміни густини поверхневого заряду і агрегування первинних частинок у суспензії.

При однаковій концентрації твердої фази протонна провідність у водних суспензіях АК починається при вищих температурах ($T \approx 240$ K), ніж в суспензіях кремнезему ($T \approx 220$ K). Водні суспензії АК характеризуються значеннями $\sigma(E_a)$, типовими для перенесення протона у водному середовищі за стрибковим механізмом, за винятком суспензії АК3 з концентрацією $C_{АК3} = 10$ мас. %, для якої виявлено дві енергії активації, одна з яких дуже низька. У цілому величина енергії активації протонної провідності водних суспензій пірогенних АК слабко залежить від концентрації атомів алюмінію на поверхні системи SiO_2/Al_2O_3, оскільки є протилежні тенденції в змінах поверхневих і структурних характеристик, які впливають на цю величину, тому $\sigma(E_a^{AK8}) \approx \sigma(E_a^{AK3}) \approx \sigma(E_a^{AK1}) \approx \sigma(E_a^{H2O}) < \sigma(E_a^{SiO2})$.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Медицинская* химия и клиническое применение диоксида кремния / Под. ред. Чуйко А.А. – Київ: Наук. думка, 2003. – 415 с.
2. *Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д.* Химия и технология нанодис-персных оксидов. – Москва: ИКЦ Академкнига, 2006.– 309 с.
3. *Гунько В.М.* Влияние природы и состояния поверхности высокодис-персных оксидов кремния, алюминия и титана на их сорбционные свойства // Теорет. эксперим. химия. – 2000. – Т. 36, № 1. – С. 1–29.
4. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I. et al.* Active site nature of pyrogenic alumina/silica and water bound to surfaces // Langmuir. – 1997. – V. 13, N 6. – P. 1529–1544.
5. *Zarko V.I., Gun'ko V.M., Chibowski E. et al.* Study of surface properties of fumed alumina/silica materials // Colloids Surf. A. – 1997. – V. 127, N 1. – P. 11–18.
6. *Гомонай В.І., Голуб Н.П, Секереш К.Ю., Баренблат І.О.* Алюмосилікати – селективні каталізатори окиснення Н-алканів // Вісник УжНУ. Серія Хімія. – 2008. – Вип. 19. – С. 45–49.
7. *Левицька С.І.* Олігомеризація вінілових мономерів на поверхні високодисперсних оксидів: дис. … канд. хім. наук: 01.04.18. – Киев, 2004. – 144 с.
8. *Gun'ko V.M., Zarko V.I., Mironyuk I.F. et al.* Surface electric and titration behaviour of fumed oxides // Colloids Surf. A. – 2004. – V. 240. – P. 9–25.
9. *Горбик П.П., Гунько В.М., Зарко В.И. и др.* О распределении оксида алюминия в высокодисперсной оксидной системе Al_2O_3/SiO_2 // Доп. НАН України. – 2004. – № 11 – С. 150–154.
10. *Гунько В.М., Туров В.В., Горбик П.П.* Вода на межфазной границе – Киев: Наукова думка, 2009. – 694 с.
11. *Гороховатский Ю.А.* Основы термодеполяризационного анализа – Москва: Наука, 1981. – 176 с.
12. *Gun'ko V.M., Zarko V.I., Goncharuk E.V. et al.* TSDC spectroscopy of relaxational and interfacial phenomena // Adv. Colloid Interface Sci. – 2007. – V. 131, N 1–2. – P. 1–89.
13. *Gun'ko V.M., Mironyuk I.F., Zarko V.I. et al.* Fumed silicas possessing different morphology and hydrophilicity // J. Colloid Interface Sci. – 2001. – V. 242. – P. 90–103.
14. *Gun'ko V.M., Skubiszewska-Zięba J., Leboda R. et al.* Influence of morphology and composition of fumed oxides on changes in their structural and adsorptive characteristics on hydrothermal treatment at different temperatures // J. Colloid Interface Sci. – 2004. – V. 269, N 2. – P. 403–424.
15. *Гончарук Е.В., Малишева М.Л., Зарко В.І., Гриценко В.Ф.* Структуроутворення в дисперсіях пірогенного кремнезему в присутності неіндиферентних електролітів // Наноструктурное материаловедение. – 2010. – № 2. – С. 16–23.

Надійшла 27.02.2012, прийнята 25.06.2012

Протонная проводимость и релаксационные процессы в системе пирогенный алюмокремнезем–вода

Л.С. Андрийко, В.И. Зарко, О.В. Гончарук, В.М. Гунько

Институт химии поверхности им.А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, andriykolyuda@gmail.com

Методом термостимулированной деполяризации исследованы релаксационные процессы и протонная проводимость в кластерах воды, которые формируются в 1–10 % водных суспензиях пирогенных кремнезема и алюмокремнезема, содержащего от 1 до 8 % оксида алюминия. Установлено, что наночастицы нанооксидов способствуют образованию трехмерной пространственной структуры и приводят к перераспределению интенсивностей релаксирующих кластеров воды (льда) в спектрах ТСД, а также появлению новых релаксирующих структур, которые не образуются в дистиллированной воде.

Proton conductivity and relaxation processes in fumed alumina/silica–water system

L.S. Andriyko, V.I. Zarko, E.V. Goncharuk, V.M. Gun'ko

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, andriykolyuda@gmail.com

The aim of the paper is investigation of relaxation processes and proton conductivity observed in water structures formed in 1–10 wt. % aqueous suspensions of fumed silica or alumina/silica. The latter contains 1–8 wt. % of alumina. The experiments have been performed using thermally stimulated depolarization current method. It has been shown that oxides promote the formation of 3D network with nanoparticles–water clusters causing the redistribution of sizes of water clusters observed in TSDC spectra. New relaxed structures are formed by nanosilica and these structures are unavailable in the bulk water.