

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.814-31:544.774.2

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ЗОЛЯ НА ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЭРОГЕЛЕЙ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2022 г. Е. А. Страумал^{a, *}, И. О. Гожилова^a, С. Ю. Котцов^b, С. А. Лермонтов^a

^aИнститут физиологически активных веществ РАН, Северный пр-д, 1, Черноголовка, 142432 Россия

^bИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: lenochka.chg@gmail.com

Поступила в редакцию 16.02.2022 г.

После доработки 06.04.2022 г.

Принята к публикации 11.04.2022 г.

Аэрогели оксида алюминия получены из хлорида алюминия гексагидрата с использованием оксида пропилен в качестве гелирующего агента с последующей сверхкритической сушкой в CO_2 . Для получения лиогелей использованы золи различной концентрации: от 0.063 до 0.567 моль/л. С уменьшением концентрации золь продолжительность гелирования увеличивалась и составляла от 2 до 25 мин, а удельная поверхность аэрогелей практически не менялась и составляла от 335 до 406 $\text{м}^2/\text{г}$. При этом образцы, полученные из золь с более высокой концентрацией, имели большее количество макропор. Микроструктура образцов исследована методом сканирующей электронной микроскопии, она практически не изменялась в зависимости от концентрации золь. Все образцы демонстрировали аморфную структуру при исследовании методом рентгенофазового анализа. Концентрационный предел гелирования составил 0.251 моль/л.

Ключевые слова: золь-гель синтез, аэрогели, продолжительность гелирования

DOI: 10.31857/S0044457X22100208

ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерный оксид алюминия имеет целый ряд полезных свойств: контролируемую пористость, большую удельную поверхность, высокую химическую и термическую стабильность, коррозионную устойчивость, а также биосовместимость [1–3]. Благодаря комплексу этих свойств материалы на основе оксида алюминия в настоящее время находят широкое применение в различных областях. Они используются как фильтрующие элементы для коррозионно-активных газов при высокой температуре, для расплавленных металлов, в качестве костных имплантов, биореакторов, катализаторов и их носителей [4–6]. Оксидгидроксиды алюминия также находят широкое применение. Так, материалы на основе бемита с модифицированной поверхностью могут быть использованы для сорбции тяжелых металлов, например, Ni(II) [7, 8].

Одними из наиболее перспективных наноразмерных материалов на основе оксида и оксигидроксида алюминия являются аэрогели. Аэрогели — это твердые мезопористые материалы, обладающие комплексом уникальных свойств: высокими удельной поверхностью и пористостью, низкой плотностью, а также низкой тепло- и звукопроводностью. Благодаря сочетанию таких свойств

аэрогели широко применяются в различных областях, например, в качестве теплоизоляторов, ловушек для космической пыли, сорбентов для сверхкритической флюидной хроматографии [9–11].

Обычно аэрогели получают методом низкотемпературного золь-гель синтеза с последующей сверхкритической сушкой. Ранее показано, что, изменяя параметры золь-гель синтеза (химическую природу растворителя и гелирующего агента, состав прекурсора), можно в широких пределах менять структуру получаемого аэрогеля, а именно: размер и форму частиц, составляющих каркас геля, его удельную площадь поверхности и т.д. [12–18]. Кроме того, модифицируя поверхность полученного аэрогеля, можно придавать ему дополнительные каталитические свойства. Например, аэрогель Al_2O_3 , допированный металлическими Pt или Pd, может быть использован в качестве катализатора в реакции окисления метана [19] и в процессе восстановления нитробензола до анилина [20]. Ранее показано [17], что нанесение сульфатных групп на поверхность аэрогеля придает последнему суперкислотные свойства.

Очевидно, что концентрация прекурсора и гелирующего агента в исходном золе должна напрямую влиять на свойства получаемого геля. Тем не менее не удалось найти работы, посвященные де-

Таблица 1. Количество реагентов для приготовления зольей различной концентрации, $V_{\text{solv}} = 6.6$ мл

Образец	C_{rel}	$m(\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, г	$V_{\text{оп}}$, мл
S-0.9	0.9	0.9	2.808
S-0.8	0.8	0.8	2.496
S-0.7	0.7	0.7	2.184
S-0.6	0.6	0.6	1.872
S-0.5	0.5	0.5	1.56
S-0.4	0.4	0.4	1.248
S-0.3	0.3	0.3	0.936
S-0.2	0.2	0.2	0.624
S-0.1	0.1	0.1	0.312

Примечание. C_{rel} — относительная концентрация, V_{solv} — объем растворителя, $V_{\text{оп}}$ — объем оксида пропиленна.

тальному изучению концентрации исходного золя на основные характеристики получаемых аэрогелей Al_2O_3 .

Цель работы — исследование влияния концентрации исходного золя на основные характеристики получаемых аэрогелей, а также установление минимальной концентрации золя, необходимой для формирования геля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метанол (99.8%, Acros), пропиленоксид (99.5%, Acros), гексагидрат хлорида алюминия ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99%, Acros), *трет*-бутилметиловый эфир (МТБЭ, 99%, Acros) использовали без дополнительной очистки.

Получение лиогелей Al_2O_3 . За основу для синтеза лиогелей оксида алюминия принята стандартная методика, описанная в работе [21], согласно которой для приготовления геля оксида алюминия необходимо 1 г гексагидрата хлорида алюминия растворить в 6.6 мл выбранного растворителя (например, метанола), а затем добавить 3.12 мл оксида пропиленна в качестве гелирующего агента.

Готовили гели оксида алюминия с различной концентрацией исходного золя. Количество соли ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и оксида пропиленна брали с коэффициентом от 0.9 до 0.1 по сравнению со стандартной методикой. При этом соотношение Al /пропиленоксид сохраняли постоянным, как в исходной методике. Количество реагентов для приготовления золя в зависимости от концентрации представлено в табл. 1. Относительную концентрацию (C_{rel}) рассчитывали как отношение

концентрации использованного золя к концентрации золя по стандартной методике.

Полученные золи помещали в герметичные полипропиленовые контейнеры. После образования геля образцы оставляли при комнатной температуре на 1 сут для старения. Затем полученные гели промывали МТБЭ 5 раз, заменяя растворитель каждые сутки для удаления непрореагировавших веществ и побочных продуктов реакции, и затем сушили в CO_2 в сверхкритических условиях.

Сверхкритическая сушка. Сверхкритическую сушку в CO_2 проводили в установке, состоящей из насоса высокого давления для CO_2 Supercritical 24 (SSI, США), стального реактора емкостью 50 мл и регулятора обратного давления BPR (Waters, США). Образцы гелей промывали жидким CO_2 в течение 2 ч при температуре 20°C и давлении 15 МПа, затем повышали температуру в реакторе до 50°C и промывали образец сверхкритическим CO_2 в течение 2–2.5 ч. После этого давление в нагретом автоклаве постепенно снижали до атмосферного, автоклав охлаждали до комнатной температуры и вскрывали.

Методы анализа. Удельную площадь поверхности аэрогелей определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (анализатор АТХ 06 Катакон, Россия) с применением модели Брюнауэра—Эммета—Теллера (БЭТ) по 5 точкам. Измерения полных изотерм адсорбции—десорбции проводили для образцов с использованием того же прибора по 28 точкам в диапазоне парциальных давлений азота $p/p_0 = 0.05$ –0.98. Перед измерениями осуществляли дегазацию образцов в токе сухого азота (1 атм) при 120°C в течение 60 мин.

Плотность и усадку образцов оценивали геометрически по отношению массы к объему и объема образца после усадки к исходному объему геля соответственно.

Рентгенофазовый анализ (РФА) твердофазных образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение) при скорости вращения гониометра 5 град./мин.

Величину pH зольей измеряли с помощью стеклянного электрода на анализаторе жидкостей Эксперт-001.

Для визуализации микроструктуры образца использовали метод сканирующей электронной микроскопии (Carl Zeiss N Vision 40). Микрофотографии были получены при ускоряющем напряжении 3 кВ с использованием детектора вторичных электронов (SE2). Рабочее расстояние составляло 3.5 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс получения лиогеля по золь-гель методу можно условно разделить на три стадии: гидро-

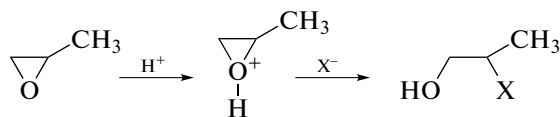


Рис. 1. Схема реакции раскрытия эпиксидного цикла.

лиз исходной соли, образование первичных олигомеров (считается, что все гели на основе оксида алюминия состоят из олигомеров Al_{13} [22]) и формирование сетки геля за счет “сшивки” олигомеров между собой. Предположили, что чем меньше концентрация таких олигомеров в исходном золе, тем более разреженный гель можно получить. Ожидалось, что, разбавляя исходный золь, можно уменьшить плотность, а также увеличить удельную площадь поверхности получаемого геля (и аэрогеля).

Известно, что катионы металлов в водных растворах могут существовать в виде аква-, гидроксо- и оксоформ. Существование той или иной формы катиона металла в растворе определяется величиной pH. Реакция конденсации, приводящая к образованию сетки геля, требует присутствия в растворе гидроксоформ катионов металлов. Известно, что для водных растворов солей алюминия при $\text{pH} < 3$ существует акваформа — $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, а при повышении pH образуются частицы состава $[\text{Al}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}]^{(3-x)+}$ [23]. Измерены значения pH исходных золь в зависимости от их концентрации. Величина pH увеличивалась с уменьшением концентрации золя и составляла 0.6 и 0.9 для образцов S-0.9 и S-0.3 соответственно.

Известно, что оксиды алкенов, например пропиленоксид, способны вступать в реакции раскрытия эпиксидного цикла, необратимо поглощая протон. Схема реакции раскрытия цикла приведена на рис. 1. Таким образом при добавлении пропиленоксида к раствору pH раствора повышается, что приводит к образованию гидроксоформ катионов алюминия и образованию геля.

Обнаружено, что продолжительность гелирования увеличивается при переходе от высоких концентраций к более низким. Образцы S-0.2 и S-0.1 за время наблюдения (две недели) гелей не образовывали, продолжительность гелирования

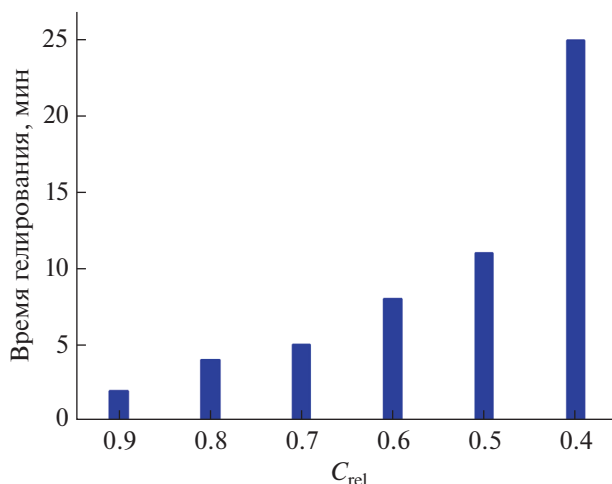


Рис. 2. Продолжительность гелирования в зависимости от концентрации золя.

образца S-0.3 составляла 2 ч. Однако через сутки образец снова стал жидким. Продолжительность гелирования в зависимости от концентрации золя приведена на рис. 2.

Следующим необходимым этапом золь-гель синтеза является старение. Во время старения происходит уплотнение и упрочнение сетки геля за счет продолжающихся процессов конденсации [24]. За счет этих же процессов часто наблюдается синерезис — усадка геля, сопровождаемая вытеснением жидкости из пор. Данные по величине усадки геля в процессе старения в зависимости от концентрации исходных веществ приведены в табл. 2. Усадку считали геометрически как изменение объема геля, отнесенное к исходному объему.

Из представленных данных видно, что гели, полученные из более разбавленных золь, дают меньшую величину усадки во время старения. Более того, образцы S-0.6...S-0.4 вообще не дают усадки при старении. Вероятно, это связано с тем, что чем более разбавленный лиогель получаем, тем дальше находятся частицы друг от друга и, соответственно, из-за стерического эффекта образуют меньше связей друг с другом во время старения. Эта гипотеза хорошо подтверждается тем, что образцы, не уменьшившиеся в объеме вслед-

Таблица 2. Плотность аэрогеля и величины усадки геля в процессе старения и после сушки в зависимости от концентрации золя

Параметр	S-0.9	S-0.8	S-0.7	S-0.6	S-0.5	S-0.4
Усадка (старение), %	32	27	20	0	0	0
Усадка (сушка), %	65	62	—	62	66	—
Плотность, г/см ³	0.08	0.09	—	0.08	0.08	—

Таблица 3. Удельная поверхность аэрогелей в зависимости от концентрации исходного золя

Параметр	S-0.9	S-0.8	S-0.7	S-0.6	S-0.5	S-0.4
$S_{уд}$, м ² /г	380	406	334	335	341	378

ствие усадки, после старения являются гораздо менее прочными (хуже держат форму).

Для получения аэрогелей из лиогелей использовали стандартную методику — низкотемпературную сверхкритическую сушку в CO₂. Такая методика сушки применяется для синтеза аэрогелей, так как она позволяет избежать действия капиллярных сил на стенки пор геля и, следовательно, предотвращает разрушение структуры мокрого геля [25]. Тем не менее полученные результаты показывают, что в процессе сушки лиогель уменьшается в объеме.

При сверхкритической сушке в CO₂ происходят последовательно следующие процессы: замена растворителя в порах геля на жидкий CO₂, доведение CO₂ до суперкритического состояния и удаление сверхкритического флюида.

При замене одного растворителя в порах геля на другой, в том числе на жидкий CO₂, на границе раздела жидкостей возникает мениск при условии, что поверхностные натяжения жидкостей не равны.

Величины поверхностного натяжения для жидкого CO₂ и МТБЭ составляют соответственно 1.19×10^{-3} и 18.56×10^{-3} Н/м при 20°C [26, 27]. В связи с этим в процессе замены МТБЭ в порах геля на жидкий CO₂ возникает капиллярное давление, которое может быть рассчитано по формуле Лапласа:

$$p = \frac{2(\gamma_1 - \gamma_2) \cos \theta}{r},$$

где p — капиллярное давление, γ_1 и γ_2 — поверхностное натяжение жидкостей в порах (жидкость, которая изначально заполняла поры геля, и жидкость, на которую ее заменяют; в конкретном случае — это поверхностные натяжения МТБЭ и жидкого CO₂), r — радиус поры, θ — контактный угол смачивания.

Возникающее капиллярное давление может приводить как к растрескиванию, так и к усадке геля [25]. С другой стороны, сверхкритическая сушка приводит к разрушению сольватных оболочек частиц геля, которые частично препятствовали конденсации соседних гидроксильных групп и, следовательно, усадке геля. Плотность полученных аэрогелей практически не изменяется в зависимости от концентрации исходного золя (табл. 2).

Измерить усадку некоторых образцов после сушки не удалось, так как образцы в процессе

сушки превратились в порошок. Усадка образцов в процессе сушки практически не зависит от концентрации золя. Тем не менее, можно отметить, что образец S-0.5 сильнее уменьшился в объеме вследствие усадки, чем образец S-0.8. Возможно, усадка образцов в процессе сушки может происходить по двум причинам: стресс вследствие замены растворителя и разрушение сольватных оболочек частиц геля.

Одним из основных параметров, характеризующих пористые материалы, в том числе аэрогели, является величина их удельной площади поверхности, которую определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (табл. 3). Видно, что удельная площадь поверхности практически не изменяется в зависимости от концентрации исходного золя. Среднее ее значение составляет 362 ± 27 м²/г. Величина среднеквадратичного отклонения равна 7.5%, что не превышает типичную погрешность метода БЭТ [28].

Для более детальной характеристики пористой структуры образцов аэрогелей были получены полные изотермы адсорбции–десорбции азота для образцов S-0.4 и S-0.9 (рис. 3).

Видно, что обе изотермы адсорбции–десорбции азота относятся к типу IV (по классификации ИЮПАК), характерному для образцов с мезопорами, внутри которых происходит капиллярная конденсация, приводящая к формированию петли гистерезиса. Тип гистерезиса может быть отнесен к H3-типу (ИЮПАК), характерному для макропористых структур, которые не полностью заполняются адсорбатом [28].

Объем сорбции азота (q) в образце S-0.9 несколько больше для всех значений парциального давления азота. При максимальном измеренном парциальном давлении ($p/p_0 = 0.97$) происходит резкое увеличение объема сорбции для образца S-0.9 ($q_{a.д.с.} = 2573$ мл/г STD для S-0.9 и 824 мл/г STD для S-0.4), что, очевидно, вызвано наличием большого количества макропор в этом образце.

Распределение пор по размерам, рассчитанные по модели Баррета–Джойнера–Халенды, приведены на рис. 4. В образцах присутствует множество мезопор (2–50 нм) преимущественно размером до 25 нм, причем их количество близко в обоих образцах. Характерной особенностью образцов является наличие значительного количества макропор ($d > 50$ нм). Для образца S-0.9 их количество очень велико и составляет основную часть объема пор, благодаря чему он обладает кратно большими кумулятивным объемом пор (4.0 по сравнению с 1.3 мл/г для S-0.4) и средним размером пор (41 по сравнению с 12 нм для S-0.4) по десорбционной ветви кривой.

Сделан вывод, что несмотря на близкие значения удельной поверхности для всех образцов, их пористая структура сильно различается в зависи-

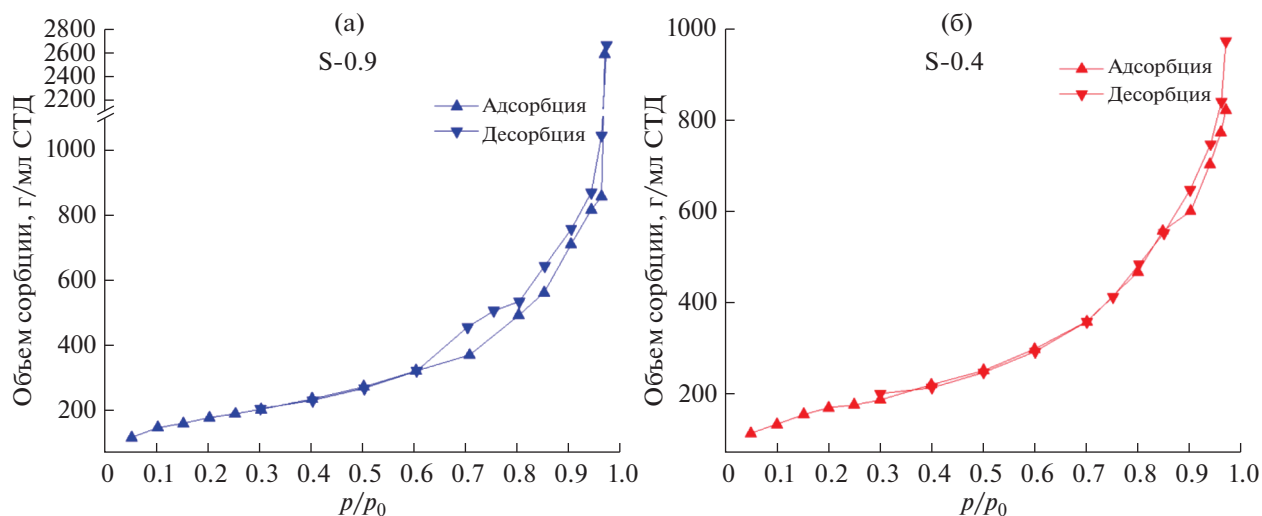


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции азота образцами S-0.9 (а) и S-0.4 (б).

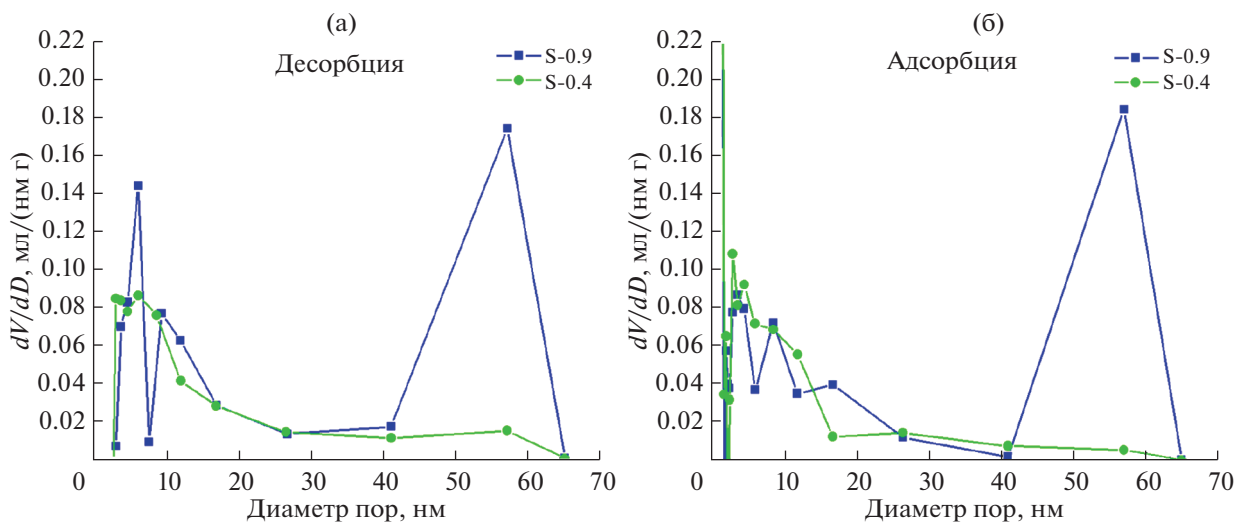


Рис. 4. Распределение пор по размерам в образцах S-0.9 и S-0.4, рассчитанное по модели Баррета–Джойнера–Халенды, по десорбционной (а) и адсорбционной (б) ветвям кривой.

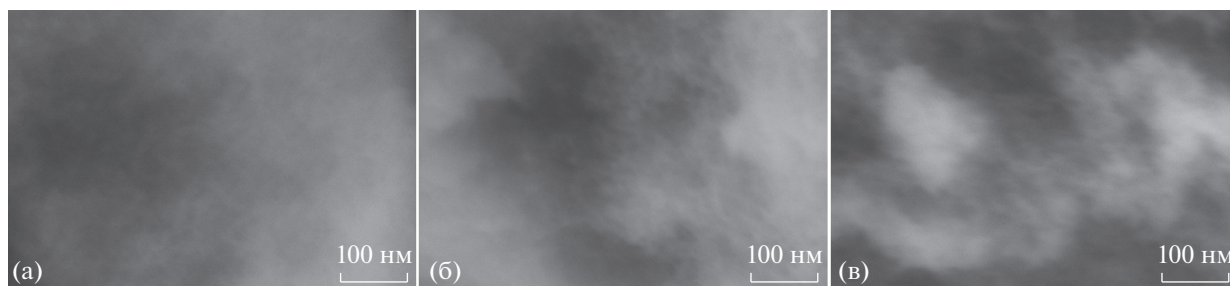


Рис. 5. Микрофотографии образцов аэрогелей S-0.9 (а), S-0.7 (б) и S-0.4 (в).

мости от концентрации исходного золя. Использование золя с большей концентрацией (образец S-0.9) приводит к образованию большего количества макропор.

Микроструктуру полученных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Микрофотографии образцов S-0.9, S-0.7 и S-0.4 представлены на рис. 5. Видно, что микро-

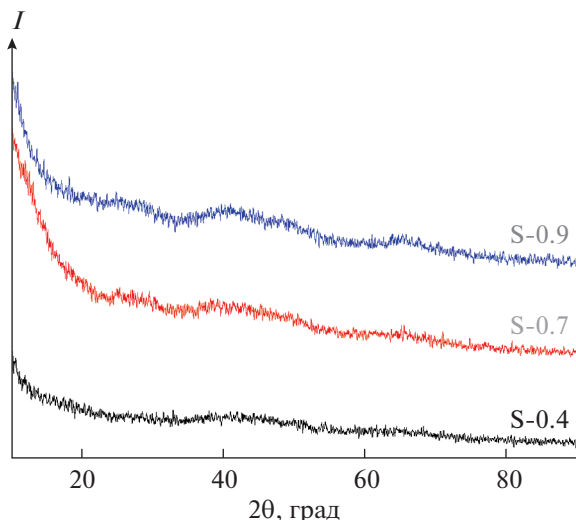


Рис. 6. Рентгенограммы образцов аэрогелей S-0.9, Sp-0.7 и S-0.4.

структура образцов практически не меняется с изменением концентрации исходного золя. Это соответствует остальным полученным экспериментальным данным.

Исследование методом РФА показало, что образцы аэрогелей S-0.9, S-0.7 и S-0.4 являются аморфными (рис. 6).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены аэрогели Al_2O_3 , различающиеся концентрацией исходного золя (от 0.1 до 0.9 по сравнению со стандартной методикой, что эквивалентно концентрации гексагидрата хлорида алюминия от 0.063 до 0.567 моль/л). Концентрационный предел гелирования составил 0.251 моль/л (0.4 от стандартной методики). Показано, что микроструктура геля, а также его удельная поверхность и фазовый состав практически не зависят от концентрации исходного золя. Это связано с тем, что гели с различной исходной концентрацией в разной степени подвержены усадке как при старении, так и при сверхкритической сушке. Величина усадки при этом практически полностью нивелирует эффект, ожидаемый от разбавления золя. Показано, что образцы, приготовленные из золь с большей концентрацией, демонстрируют большее количество макропор. Кроме того, при использовании золь разной концентрации можно изменять продолжительность гелирования в широком диапазоне (от 2 до 25 мин), что может быть актуальным при получении композитов на основе гелей и аэрогелей, а также при необходимости пропитывать золем другие материалы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез лиогелей, сверхкритическая сушка образцов, а также измерение усадки и плотности образцов выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00267 (<https://rscf.ru/project/21-73-00267>). Изучение текстурных параметров образцов (измерение удельной площади поверхности, а также электронная микроскопия) выполнено в рамках госзадания № 0090-2019-0002. Оборудование для проведения исследований было предоставлено ЦКП ИФАВ РАН и ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alzukaime J., Jabrah R. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2019. V. 16. № 2. P. 820. <https://doi.org/10.1111/ijac.13126>
2. Chen Z., Xu G., Cui H. et al. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2018. V. 15. № 6. P. 1550. <https://doi.org/10.1111/ijac.13043>
3. Kita K., Kondo N. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2020. V. 17. № 1. P. 311. <https://doi.org/10.1111/ijac.13362>
4. Colombo P. // Philos. Trans. R. Soc. Ser. A. 2006. V. 364. № 1838. P. 109. <https://doi.org/10.1098/rsta.2005.1683>
5. Yu J. Y., Sun X. D., Li Q. et al. // Adv. Mater. Res. 2008. V. 41. P. 265. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.41-42.265>
6. Lermontov S. A., Yurkova L. L., Straumal E. A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 1. P. 7. <https://doi.org/10.1134/S0036023616010137>
7. Kropacheva T. N., Gazizyanova A. R., Gil'mutdinov F. Z. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. P. 1150. <https://doi.org/10.1134/S0036023620080070>
8. Kozerozhets I. V., Panasyuk G. P., Semenov E. A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 4. P. 587. <https://doi.org/10.1134/S0036023620040099>
9. Smirnova I., Gurikov P. // J. Supercrit. Fluids. 2018. V. 134. P. 228. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.12.037>
10. Smirnova I., Gurikov P. // Annu. Rev. Chem. Biomol. 2017. V. 8. P. 307. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-060816-101458>
11. Kostenko M. O., Ustinovich K. B., Pokrovskii O. I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1577. <https://doi.org/10.1134/S0036023620100125>
12. Gash A. E., Tillotson T. M., Satcher Jr J. H. et al. // J. Non-Cryst. Solids. 2001. V. 285. № 1–3. P. 22. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00427-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00427-6)
13. Gash A. E., Satcher J. H., Simpson R. L. // Chem. Mater. 2003. V. 15. № 17. P. 3268. <https://doi.org/10.1021/cm034211p>

14. *Gash A.E., Satcher J.H., Simpson R.L.* // J. Non-Cryst. Solids. 2004. V. 350. P. 145.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.030>
15. *Gao Y.P., Sisk C.N., Hope-Weeks L.J.* // Chem. Mater. 2007. V. 19. № 24. P. 6007.
<https://doi.org/10.1021/cm0718419>
16. *Lermontov S.A., Straumal E.A., Mazilkin A.A. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. № 6. P. 3319.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10461>
17. *Lermontov S.A., Straumal E.A., Mazilkin A.A. et al.* // Mater. Lett. 2018. V. 215. P. 19.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.031>
18. *Lermontov S.A., Sipyagina N.A., Malkova A.N. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59. № 12. P. 1392.
<https://doi.org/10.1134/S0036023614120134>
19. *Aegerter M.A., Leventis N., Koebel M.M.* Aerogels Handbook. N.Y.: Springer, 2011. 932 p.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4419-7589-8>
20. *Armor J.N., Carlson E.J., Zambri P.M.* // Appl. Catal. 1985. V. 19. № 2. P. 339.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81756-X](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81756-X)
21. *Baumann T.F., Gash A.E., Chinn S.C. et al.* // Chem. Mater. 2005. V. 17. № 2. P. 395.
<https://doi.org/10.1021/cm048800m>
22. *Henry M., Jolivet J. P., Livage J.* Aqueous chemistry of metal cations: hydrolysis, condensation and complexation // Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses. Berlin: Springer, 1992. 206 p.
<https://doi.org/10.1007/BFb0036968>
23. *Levy D., Zayat M.* The Sol-Gel Handbook. Wiley, 2015. 1557 p.
<https://doi.org/10.1002/9783527670819>
24. *Brinker C.J., Scherer G.W.* The physics and chemistry of sol-gel processing. San Diego: Academic Press, 1990. 908 p.
<https://doi.org/10.1080/10426919308934843>
25. *Pierre A.C., Pajonk G.M.* // Chem. Rev. 2002. V. 102. № 11. P. 4243.
<https://doi.org/10.1021/cr0101306>
26. *Wang X., Pan J., Wu J. et al.* // J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 51. № 4. P. 1394.
<https://doi.org/10.1021/je060097q>
27. *Jianxin P., Yigang L.* // Phys. Chem. Liq. 2009. V. 47. № 3. P. 267.
<https://doi.org/10.1080/00319100701824389>
28. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al.* // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. № 9–10. P. 1051.
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>