

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.05+ 54-114

3D-ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ – СИНТЕЗ И СУШКА
В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ЭТАНОЛА

© 2022 г. А. А. Дышин^а, *, Г. В. Бондаренко^б, М. Г. Киселёв^а

^аИнститут химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, 153045 Россия

^бИнститут экспериментальной минералогии им. акад. Д.С. Коржинского РАН,
ул. Академика Осипьяна, 4, Черногловка, Московская обл., 142432 Россия

*e-mail: aad@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 01.10.2021 г.

После доработки 21.10.2021 г.

Принята к публикации 29.10.2021 г.

Подробно описана технология получения синтетических матриц благородного опала с использованием золь-гель метода, их сушка в среде сверхкритического этанола. Описаны условия получения матриц синтетических опалов и концентрации реагентов для данного процесса. Показана возможность синтеза пористых матриц благородного опала с размерами глобул аморфного кремнезема в диапазоне от 275 до 1555 нм. Предложен режим сушки кремниевого ксерогеля в сверхкритическом этаноле и дальнейшей термообработки с целью получения опалоподобных структур с сеткой взаимосвязанных пор с возможностью дальнейшего применения при разработке перспективных газовых сенсоров, композитных материалов и инвертированных фотонных кристаллов. Все процессы проводили под контролем электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгенофазового анализа.

Ключевые слова: синтетические опалы, золь-гель метод, сверхкритическая сушка, упрочняющий отжиг

DOI: 10.31857/S0044457X22030072

ВВЕДЕНИЕ

В последние три десятилетия исследования фотонных кристаллов относятся к числу активно развивающихся направлений физики конденсированных сред, лазерных технологий, материаловедения и оптики. Одной из первоочередных задач исследований является создание трехмерного фотонного кристалла с запрещенной зоной от ультрафиолетовой до инфракрасной области спектра (с диапазоном энергии фотонов от 4.55 до 1 эВ). Первые предположения о существовании фотонных кристаллов были выдвинуты Яблоновичем [1, 2] и Джоном [3].

Фотонные кристаллы представляют собой материалы с упорядоченной структурой, характеризующейся периодическим изменением коэффициента преломления в масштабах, сопоставимых с длинами волн излучений в ближнем инфракрасном и видимом диапазонах. Из-за своей периодической структуры фотонные кристаллы позволяют получать разрешенные и запрещенные зоны для энергий фотонов аналогично запрещенным зонам в полупроводниковых материалах. Наличие фотонной запрещенной зоны является уникальным свойством фотонного кристалла.

Особый интерес для исследователей представляют глобулярные фотонные кристаллы – трехмерные фотонные кристаллы, построенные из глобул одинакового размера. Большой практический интерес при разработке различных оптических устройств и сенсоров представляют композитные материалы из фотонных кристаллов с различными наполнителями, например, углеродными нанотрубками, наночастицами металлов или полупроводниковых материалов. Так, фотонные кристаллы, заполненные неорганическими соединениями, могут быть использованы как нелинейно-оптические преобразователи лазерного излучения [4]. Также в последнее время получают распространение инвертированные фотонные кристаллы, которые получают заполнением пор необходимым веществом с последующим вытравливанием матрицы [5]. Эти структуры позволяют добиться большой разницы в значениях диэлектрической проницаемости, что необходимо для получения полной запрещенной зоны.

Из природных фотонных кристаллов наибольший интерес для исследователей представляют опалоподобные структуры. Благородные опалы представляют собой самоупорядоченную структуру монокристаллических сфер, состоящих из аморфного

кремнезема, которые “укладываются” в строгом геометрическом порядке относительно друг друга. Эти особенности строения природных опалов и делают возможным появление эффекта иризации.

В последние десятилетия широкое распространение получили методы создания фотонных кристаллов для видимого диапазона, основанные на использовании самоорганизующихся структур.

Диоксид кремния является химически инертным и тугоплавким материалом, обладающим высоким порогом повреждения лазерным излучением. Следовательно, синтетические опаловые матрицы на основе SiO_2 имеют ряд преимуществ перед другими типами фотонных кристаллов [4]. Опалоподобные матрицы, состоящие из глобул аморфного диоксида кремния, характеризуются периодической модуляцией диэлектрической проницаемости по длине, сравнимой с длиной электромагнитных волн.

В последние годы в производстве материалов нового поколения, в том числе 3D-фотонных кристаллов, широкое развитие получили методы “мягкой химии”, которая включает химическое восстановление, гидролиз и т.д. Золь-гель метод синтеза широко применяется для получения аморфных синтетических опаловых матриц, позволяет создавать наноматериалы с новыми заранее заданными свойствами из растворов, контролируя процессы фазообразования и кристаллизации [6].

В настоящее время наиболее распространены два метода получения монодисперсных сферических наночастиц диоксида кремния: из водного раствора силиката натрия (метод Экера и Виньяла) [7] и гидролизом тетраэтоксисилана в водно-спиртовой среде в присутствии щелочного или кислотного катализатора (метод Штобера) [8]. Метод Штобера позволяет получать более равномерно распределенные по размерам сферические частицы диоксида кремния и поэтому наиболее интересен для синтеза матриц благородного опала. Размер и полидисперсность частиц SiO_2 зависят от условий синтеза: типа используемого катализатора, порядка смешивания компонентов и их концентрации, температуры проведения процесса, скорости перемешивания реакционной массы и т.д. [9–14].

В результате седиментации микросфер в гравитационном поле образуется упорядоченная структура благородного опала. Однако на практике выращенные образцы зачастую имеют ряд неоднородностей структуры, которые вызваны нарушением монодисперсности сфер SiO_2 в опаловой структуре или дефектами упаковки [15]. Полидисперсность, скорость осаждения частиц, их концентрация и изменения температуры являются ключевыми факторами, влияющими на дефектность полученной опаловой матрицы [16]. Седиментация микросфер с целью получения 3D-структур

благородных опалов происходит в течение длительного времени (до года). Микроструктура опаловых матриц, полученных этим способом, представляет собой плотную упаковку монодисперсных сфер аморфного диоксида кремния, размер которых был задан в ходе синтеза, и воздуха в порах между сферами.

В связи с продолжительностью и сложностью процесса получения синтетических опаловых матриц определяющим фактором является их сушка, поэтому для получения бездефектных опаловых матриц особое внимание уделялось выбору режима сушки и обжига. Обязательным требованием к высушенной матрице является сохранение пор, что затруднительно вследствие коллапса пористой структуры под действием капиллярных сил при применении высокотемпературной сушки [17].

При сверхкритической сушке поверхностное натяжение отсутствует, что позволяет избежать разрушения структуры [6, 18, 19].

Цель настоящей работы – синтез перспективных для нанофотоники синтетических опаловых матриц и их сушка в среде сверхкритического этанола с последующим упрочняющим отжигом для получения пористых матриц из аморфного SiO_2 . Пористые матрицы позволяют создавать оптические среды с перспективными характеристиками и функциональностью, а полученные из них композитные материалы являются основой для создания различного рода сенсоров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы. Для синтеза опаловых матриц использовали тетраэтиловый эфир ортокремниевой кислоты (тетраэтоксисилан, ТЭОС) производства Aldrich с содержанием основного вещества $\geq 99.0\%$, водный раствор аммиака производства ООО “Сигма Тек” марки “ос. ч. 25-5” с содержанием основного вещества 25% и этанол фирмы Fluka марки “purum, fine spirit” с содержанием основного вещества 96%.

Тetraэтоксисилан и водный раствор аммиака использовали без дополнительной очистки.

Этанол осушали [20, 21] кипячением с обратным холодильником в течение 3 ч с безводным, предварительно прокаленным в течение 10 ч при температуре 1100°C оксидом кальция и перегоняли в “сухой” атмосфере. Для дальнейшего обезвоживания среднюю фракцию этилового спирта перегоняли в “сухой” атмосфере с предварительным 2-часовым кипячением со стружкой металлического магния и отбором средней фракции с температурой паров 78.3°C . Содержание воды в этаноле после перегонки определяли на установке кулонометрического титрования по методу К. Фишера. В осушенном этаноле оно составило $0.002 \text{ мас. } \%$.

Используемое оборудование. Для исследования свойств и структуры синтезируемых опаловых матриц применяли методы спектроскопии КР, электронной микроскопии и рентгенофазового анализа.

Спектры КР были получены с помощью спектрометра Renishaw inVia RM1000 (возбуждение – лазер с длиной волны 532 нм, регистрация – CCD-детектор, охлаждение модулем Пельтье), оснащенного 250-мм стигматическим короткофокусным монохроматором, оптическим микроскопом Leica (кратностью $\times 1000$) и трехкоординатным держателем образцов.

Структурно-морфологическое исследование полученных частиц проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для определения микроструктуры золя и опаловых матриц использовали сканирующий электронный микроскоп Quattro S производства Thermo Fisher Scientific. Суспензию частиц диоксида кремния наносили на алюминиевый предметный столик и после сушки под вакуумом при комнатной температуре помещали в колонну электронного микроскопа. Образцы опаловых матриц закрепляли на предметном столике при помощи проводящего двухстороннего углеродного скотча. Получение СЭМ-изображения основано на детектировании вторичных электронов, и проводилось без дополнительного напыления проводящего покрытия на образцы. Для уменьшения влияния статического электричества, возникающего в результате взаимодействия пучка электронов с образцами, использовали LVD-детектор вторичных электронов для работы в режиме низкого вакуума.

Рентгенограммы образцов были получены на рентгеновском дифрактометре Bruker D2 PHASER 2nd Gen с использованием медного анода ($\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучение, $\lambda = 1.5405929 \text{ \AA}$), монохроматизированного по рентгенооптической схеме Брегга–Брентано, в диапазоне углов 6° – 60° (2θ) с шагом 0.02° (2θ). Интенсивность рассеяния рентгеновского излучения регистрировали высокоэффективным твердотельным позиционно-чувствительным полупроводниковым линейным детектором второго поколения LYNXEYE XE-T.

Для термообработки образцов использовали высокотемпературную камерную печь марки “СНОЛ 12/16” с максимальной температурой 1700°C , достигаемой благодаря использованию хромитлантановых нагревателей и тиристорного источника питания с микропроцессорным регулятором-программатором на 20 участков.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Технология получения опаловых матриц состоит из нескольких этапов.

1. Синтез.

а) Приготовление полимерного этилсиликата с высоким содержанием кремнезема.

б) Получение алкогеля диоксида кремния золь-гель методом.

в) Состаривание образцов. Для придания образцам требуемой прочности проводят их дополнительное состаривание в растворе мономерного тетраэтилсиликата, после чего образцы выдерживают в водно-спиртовом растворе для полного завершения гидролиза.

г) Отмывка образцов в этиловом спирте для удаления остатков воды и несвязанных полимеров.

2. Сверхкритическая сушка. Образцы помещают в автоклав и подвергают сверхкритическому высушиванию в среде этанола.

3. Упрочняющая термообработка. Для придания максимальной прочности высушенные образцы нагревают до температуры начала спекания.

Синтез. При создании фотонно-кристаллических структур из сферических частиц кремнезема одним из основных требований, предъявляемых к частицам, является их монодисперсность. Показано, что среднеквадратичное отклонение размеров частиц при выращивании фотонных кристаллов методом вертикального осаждения должно быть менее 8% [22]. Наименьший разброс по размерам синтезированных сферических частиц диоксида кремния демонстрирует примененная нами модификация метода Штобера [8].

Используемая нами методика синтеза опаловых матриц основана на гомогенном гидролизе тетраэтилового эфира ортокремниевой кислоты в присутствии щелочного катализатора. Для получения ксерогелей и из них опаловых матриц нами была выбрана смесь, состоящая из тетраэтоксилана, этанола и воды. В качестве катализатора использовали 25%-ный водный раствор аммиака [17]. Поскольку ТЭОС не смешивается с водой, при синтезе в качестве растворителя использовали этанол. Применение катализатора ускоряет реакцию гидролиза и делает его прохождение более полным.

При гидролизе ТЭОС в щелочной среде происходит быстрое зародышеобразование и равномерный рост коллоидных частиц нанометрового размера. В работе [14] показано, что наиболее близкие по размеру частицы образуются в случае использования при перемешивании турбулентного режима. Далее в ходе агрегации происходит рост частиц аморфного кремнезема. Размер формирующихся сфер и их монодисперсность на данной стадии регулируются изменением концентрации реагентов, температуры, pH раствора и скорости перемешивания [14]. При определенных концентрациях реагентов формируется гель с регулярной структурой, из которого в дальнейшем с помощью сушки будет получена опаловая матрица.

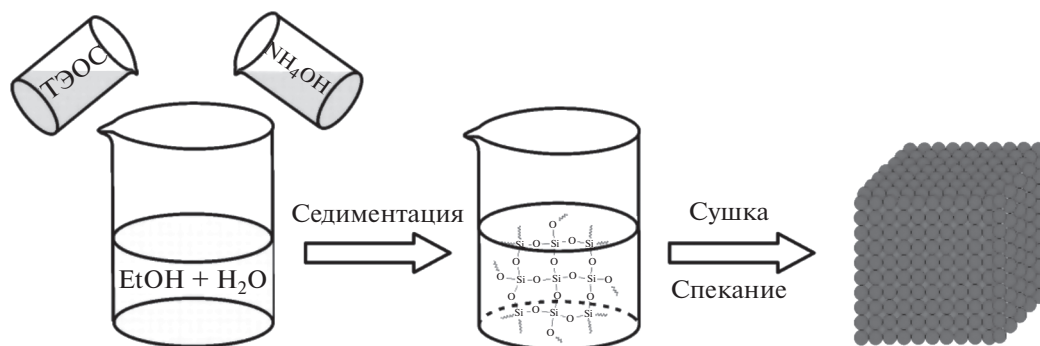
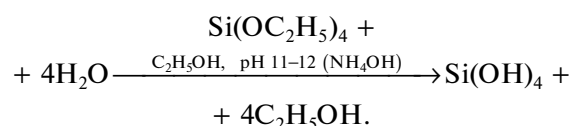


Рис. 1. Схема синтеза 3D-фотонных кристаллов на основе монодисперсных сферических частиц аморфного диоксида кремния.

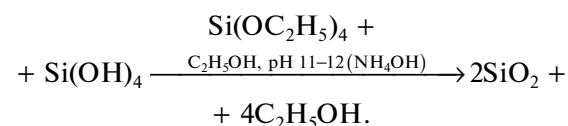
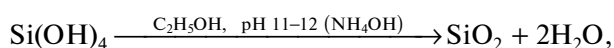
Схематично процесс получения трехмерных опаловых матриц показан на рис. 1.

На первом этапе синтез монодисперсных сферических частиц кремнезема (МСЧК) проводили гидролизом тетраэтилортосиликата. В приготовленный водный раствор этанола (16–20 М воды) добавляли в качестве катализатора 25%-ный водный раствор аммиака (1–5 М) и затем ТЭОС (0.14 М). Содержание этанола составляло ~50% смеси. Процесс образования МСЧК проводили при постоянном перемешивании в турбулентном режиме на протяжении 2 ч на магнитной мешалке с подогревом реакционной смеси до 50°C. Совокупность химических процессов, происходящих при синтезе МСЧК, можно представить в следующем виде:

1. Гидролиз



2. Конденсация (гелеобразование)



В дальнейшем частицы кремнезема необходимого размера были получены многоступенчатым доращиванием с помощью многократного добавления ТЭОС в реакционную смесь. Полученные на предыдущей стадии синтеза глобулы аморфного кремнезема были использованы в качестве затравок на следующей стадии доращивания [11, 23, 24]. Синтезированные монодисперсные сферические частицы аморфного кремнезема различных размеров показаны на рис. 2а и 2б. После доращивания и получения частиц требуемого размера суспензию оставляли на естественную седимента-

цию, в результате которой впоследствии и формировались опаловые матрицы.

После полного завершения гидролиза в водно-спиртовом растворе реакционная смесь над гелем аккуратно заменялась на обезвоженный этанол. Отмывку образцов геля в этиловом спирте многократно повторяли для удаления остатков воды, непрореагировавших компонентов и повышения эффективности сверхкритической сушки. В дальнейшем отмытые гели были помещены в автоклав и подвергнуты сверхкритической сушке.

Сверхкритическая сушка. При нарушении технологии высушивания и отжига в порах образцов опаловых матриц возникают большие напряжения, связанные с большим поверхностным натяжением на границе раздела жидкость–газ. Действие этих сил в процессе сушки приводит к деформации полостей и, как следствие, к разрушению опалоподобных структур. Во избежание этого сушку можно проводить в среде, где отсутствует граница раздела фаз и, как следствие, поверхностное натяжение. Примером может служить такой сверхкритический флюид как гомогенная среда, в которой есть только одна фаза. Метод сверхкритической сушки применяется в тех случаях, когда необходимо избежать повреждения исследуемых объектов за счет капиллярных эффектов. Сушка опаловых матриц при сверхкритических параметрах состояния имеет ряд преимуществ, описанных в работе [6].

В последнее время все чаще применяются сверхкритические технологии для сушки синтетических опаловых матриц и аэрогелей [18, 25–27]. Сверхкритические спирты и диоксид углерода используются для осушения жидких гелей. Отсутствие поверхностного натяжения в сверхкритических флюидах позволяет осушать гели с минимальным уменьшением объема, сохраняя структуру геля практически неизменной. Технологии сверхкритической сушки позволяют очень эффективно убирать остаточный растворитель из опаловых матриц и являются более энергоэффективными по сравнению с традиционными методами сушки. Ра-

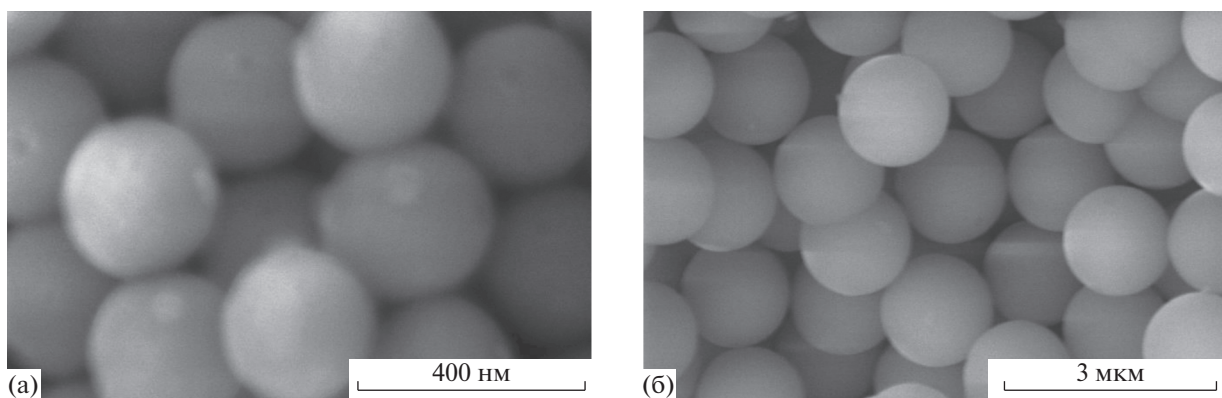


Рис. 2. СЭМ-микрофотографии синтезированных глобул аморфного кремнезема с размерами частиц 275 (а) и 1555 нм (б).

нее для сушки в среде сверхкритических спиртов обычно использовали метанол (критическая температура – 239.5°C, критическое давление – 81.0 бар, критическая плотность – 0.28 г/см³), этанол (243.1°C, 63.8 бар, 0.28 г/см³) и изопропанол (235.2°C, 47.0 бар, 0.27 г/см³). В настоящее время в основном используют сверхкритический этанол и изопропанол как наименее токсичные и наиболее дешевые.

Для сушки синтезированных опаловых матриц нами был использован толстостенный автоклав высокого давления, рассчитанный на работу с максимальным давлением 400 бар при температуре 400°C. Формы с синтезированными алкогелями, покрытыми этанолом, помещали в автоклав, предварительно наполовину заполненный обезвоженным этанолом. Затем автоклав герметизировали и полностью заполняли обезвоженным этанолом. При конструировании автоклава была учтена минимизация паразитных объемов, в которых мог бы оставаться воздух, при его заполнении жидкостью. После полного заполнения этанолом в автоклав подавалось еще некоторое количество этанола до избыточного давления 5 бар. Это позволяло предотвратить возможное вскипание этанола при нагреве, если в автоклаве оставалось некоторое количество атмосферного воздуха или он был недостаточно герметизирован. После заполнения этанолом герметично закрытый автоклав перекрывали с помощью игольчатого вентиля и начинали его постепенный нагрев. Медленный нагрев необходим для того, чтобы этанол, находящийся в порах образца, не “разрывал” его при быстром расширении от нагрева, не успевая выходить из пор. Автоклав нагревали с помощью манжетного нагревателя с интегрированной терморайрой, управляемого (PID + PWM)-контроллером. Температуру в автоклаве измеряли с помощью термопары К-типа. Нагрев автоклава продолжали до температуры 300°C без сброса давления, это требовалось для перехода критической точки

этанола с некоторым запасом для предотвращения возможного охлаждения содержимого автоклава при начале сброса давления, что могло вызвать конденсацию паров этанола в автоклаве и появление дефектов в высушиваемых образцах.

При переходе через критическую точку поверхностное натяжение и, соответственно, капиллярное давление этанола в порах образца приобретает нулевое значение, а весь этанол, находящийся в автоклаве, становится сверхкритическим флюидом. Далее через систему регулирующих вентилей осуществляется медленный сброс давления в автоклаве с постоянным контролем температуры, чтобы не допустить ее опускание внутри автоклава ниже критической температуры этанола. Обычно температура в автоклаве поддерживается не ниже 270°C и регулируется скоростью стравливания паров этанола. Для предотвращения нежелательных выбросов в атмосферу пар из автоклава подается в азотную ловушку, где происходит конденсация спирта. После окончания процесса сушки сконденсированный спирт может быть регенерирован и использован повторно.

После выравнивания давления в автоклаве с атмосферным для полного удаления оставшихся паров этанола с целью предотвращения их конденсации в образце при понижении температуры автоклава его продувают сухим газообразным азотом и отключают нагрев. При достижении автоклавом комнатной температуры автоклав разбирают и извлекают полученный образец.

Упрочняющая термообработка

Высушенные в среде сверхкритического этанола опаловые матрицы не обладают высокой прочностью. Для придания им лучших прочностных характеристик матрицы подвергали спеканию при температуре 950°C в течение 5 ч. Полученные матрицы обладают открытой сеткой взаимосвязанных пор, позволяющих проводить их инфильтрацию

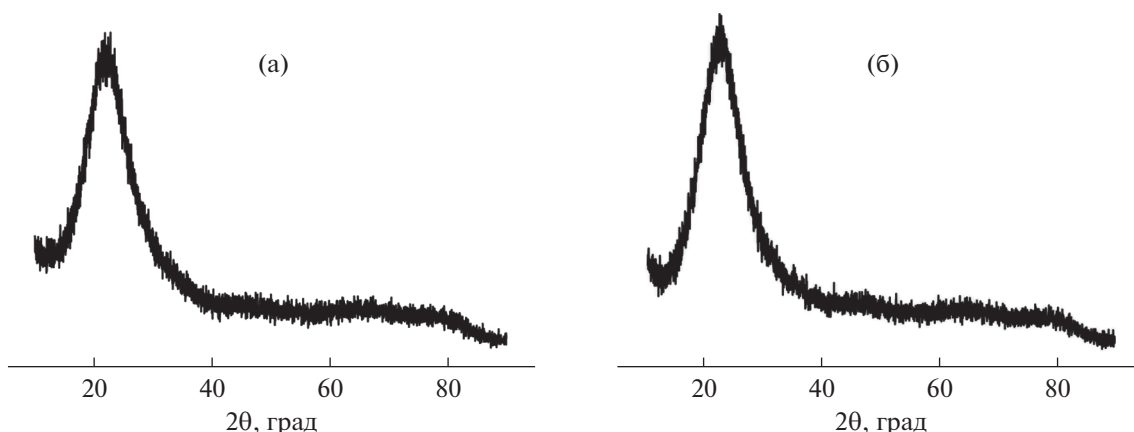


Рис. 3. Рентгенограммы опаловых матриц: а – непосредственно после сверхкритической сушки; б – после спекания в течение 5 ч при 950°C.

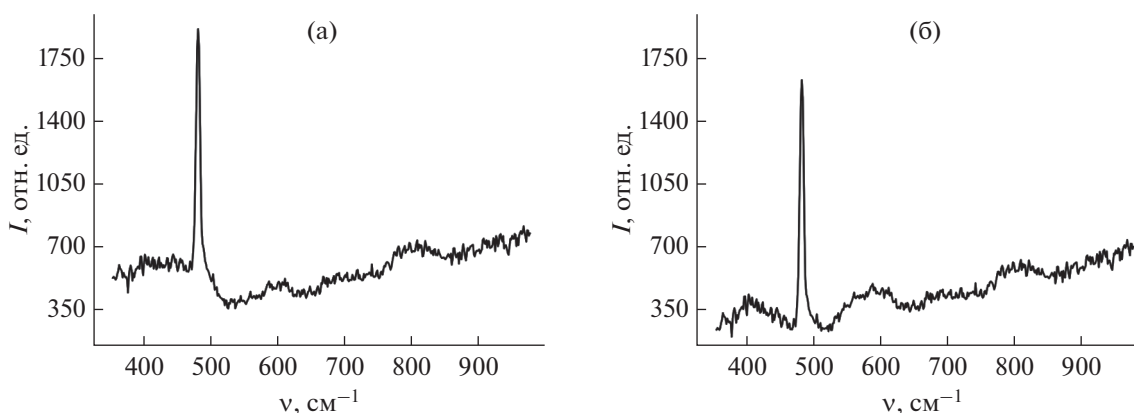


Рис. 4. КР-спектры синтезированных опаловых матриц: а – непосредственно после сверхкритической сушки; б – после спекания в течение 5 ч при 950°C.

суспензиями, содержащими одностенные углеродные нанотрубки [28–31] с целью получения газовых сенсоров и композитных материалов различного типа [32–34].

Аморфность полученных матриц подтверждена методами РФА (рис. 3) и Raman-спектроскопии (рис. 4).

На аморфном гало (рис. 3) отсутствует пик кристалличности ($2\theta \approx 36^\circ$), появляющийся при начале образования кристобалита, что соответствует работе [35]. Как видно из рентгенограмм, спекание высушенной матрицы не приводит к изменению ее фазового состава. Спектры КР образцов опаловых матриц (рис. 4) показали характерное для каркасных силикатов сильное рассеяние между 350 и 650 см^{-1} [6]. Частоты полос с максимумами интенсивности при 406, 480, 600 и 807 см^{-1} совпадают со спектром аморфного кремнезема, приведенным в работе [36], и практически не от-

личаются от спектра высушенной и спеченной матрицы.

Из полученных фотографий видно, что спеченные матрицы (рис. 5) состоят из упорядоченных сферических частиц диоксида кремния.

Как показано ранее, при дальнейшем отжиге при температурах $>1000^\circ\text{C}$ опаловая матрица теряет признаки упорядочения и превращается сначала в аморфное кварцевое стекло, а затем (при дальнейшем повышении температуры) – в α -кристобалит [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При выполнении работы подобраны концентрации реагентов и оптимальный режим для синтеза золь-гель методом матриц благородного опала с применением тетраэтилортосиликата в качестве прекурсора и водного раствора аммиака в качестве катализатора. Проведена сушка синтезированных опаловых матриц в среде сверхкрити-

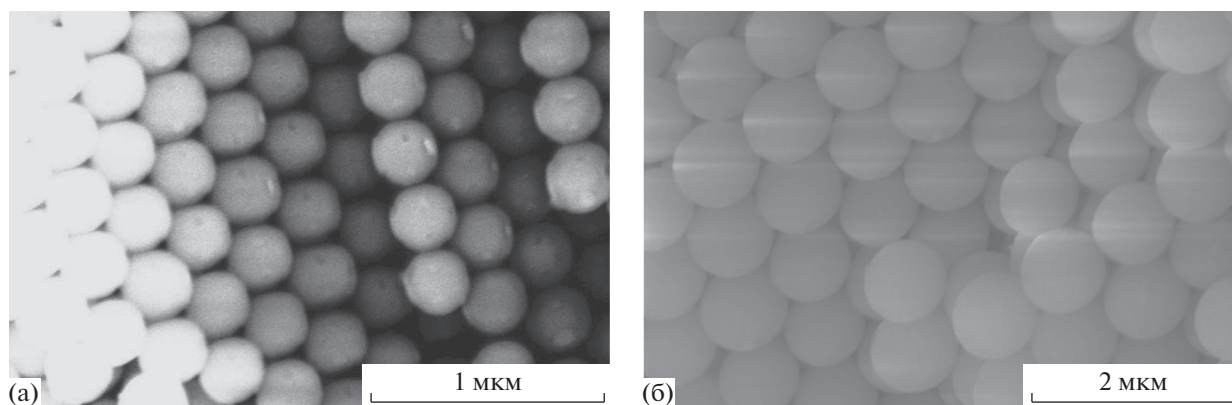


Рис. 5. СЭМ-микрофотографии синтезированных опаловых матриц с размерами частиц кремнезема 280 (а) и 845 нм (б).

ческого этанола с последующим применением упрочняющей термообработки для получения механически прочного материала с системой открытых взаимосвязанных пор, состоящего из монодисперсных глобул аморфного кремнезема. Дальнейшее прокаливание полученных образцов приводит к получению высококочистого аморфного кварцевого стекла и α -кristобалита. Синтезированный материал в дальнейшем можно использовать для получения различных композитов и сенсоров, а также в качестве сырья для оптического производства.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Рентгенографические исследования и электронная микроскопия выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований” (ЦКП ИХР РАН, Иваново).

КР-спектроскопические исследования выполнены на оборудовании Института экспериментальной минералогии РАН (Черноголовка).

Авторы выражают искреннюю благодарность ст.н.с. ИХР РАН (Иваново) к.х.н. О.В. Елисеевой за проведение синтеза опаловых матриц и плодотворные дискуссии на всех этапах выполнения работы.

Авторы выражают искреннюю благодарность ст.н.с. ИФТТ РАН (Черноголовка) к.т.н. В.М. Масалову за доброжелательное отношение и неоценимую помощь в вопросах синтеза опаловых матриц.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания (№ 01201260481).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yablonovitch E.* // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. № 20. P. 2059. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.2059>
2. *Yablonovitch E., Gmitter T.J.* // Phys. Rev. Lett. 1989. V. 63. № 18. P. 1950. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.63.1950>
3. *John S.* // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. № 23. P. 2486. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.2486>
4. *Gorelik V.S., Bi D., Fei G.T. et al.* // Inorg. Mater. 2019. V. 55. № 4. P. 355. <https://doi.org/10.1134/S002016851904006X>
5. *Klimonsky S.O., Abramova V.V., Sinitskii A.S. et al.* // Russ. Chem. Rev. 2011. V. 80. № 12. P. 1191. <https://doi.org/10.1070/rc2011v080n12abeh004237>
6. *Dyshin A.A., Bondarenko G.V., Kiselev M.G.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2019. V. 13. № 7. P. 1182. <https://doi.org/10.1134/S1990793119070030>
7. *Acker E.G., Winyall M.E.* Method of preparing loosely aggregated 200-500 millimicron silica. US-4049781-A. 1977. <https://patentimages.storage.googleapis.com/d8/51/a8/45f2335342a6e3/US4049781.pdf>
8. *Stöber W., Fink A., Bohn E.* // J. Colloid Interface Sci. 1968. V. 26. № 1. P. 62. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(68\)90272-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(68)90272-5)
9. *Moon S., Lee K.J.* // Adv. Powder Technol. 2017. V. 28. № 11. P. 2914. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2017.08.019>
10. *Kurdyukov D.A., Eurov D.A., Kirilenko D.A. et al.* // Microporous Mesoporous Mater. 2018. V. 258. P. 205. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.09.017>
11. *Bogush G.H., Tracy M.A., Zukoski C.F.* // J. Non-Cryst. Solids. 1988. V. 104. № 1. P. 95. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90187-1](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90187-1)
12. *Matsoukas T., Gulari E.* // J. Colloid Interface Sci. 1988. V. 124. № 1. P. 252. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(88\)90346-3](https://doi.org/10.1016/0021-9797(88)90346-3)
13. *Tan C.G., Bowen B.D., Epstein N.* // J. Colloid Interface Sci. 1987. V. 118. № 1. P. 290. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90458-9](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90458-9)

14. *Masalov V.M., Sukhinina N.S., Emel'chenko G.A.* // Phys. Solid State. 2011. V. 53. № 6. P. 1135. <https://doi.org/10.1134/S1063783411060229>
15. *Vasnetsov M.V., Pas'ko V.A., Orlova T.N. et al.* // J. Exp. Theor. Phys. 2018. V. 126. № 5. P. 579. <https://doi.org/10.1134/S1063776118050096>
16. *Kalinin D.V., Serdobintseva V.V., Danilyuk A.F. et al.* // React. Kinet. Catal. Lett. 2003. V. 80. № 1. P. 89. <https://doi.org/10.1023/A:1026032209253>
17. *Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V. et al.* // Inorg. Mater. Appl. Res. 2019. V. 10. № 2. P. 425. <https://doi.org/10.1134/S2075113319020114>
18. *Özbakır Y., Erkey C.* // J. Supercrit. Fluids. 2015. V. 98. P. 153. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.12.001>
19. *Lermontov S.A., Baranchikov A.E., Sipyagina N.A. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 255. <https://doi.org/10.1134/S0036023620020084>
20. *Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Kiselev M.G.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. № 4. P. 563. <https://doi.org/10.1134/S0036024412040073>
21. *Eliseeva O.V., Dyshin A.A., Kiselev M.G.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 3. P. 401. <https://doi.org/10.1134/S0036024413030096>
22. *Jiang P., Bertone J.F., Hwang K.S. et al.* // Chem. Mater. 1999. V. 11. № 8. P. 2132. <https://doi.org/10.1021/cm990080+>
23. *Bailey J.K., Mecartney M.L.* // Colloids and Surfaces. 1992. V. 63. № 1. P. 151. [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(92\)80081-C](https://doi.org/10.1016/0166-6622(92)80081-C)
24. *Bardyshev I.I., Mokrushin A.D., Pribylov A.A. et al.* // Colloid J. 2006. V. 68. № 1. P. 20. <https://doi.org/10.1134/S1061933X06010029>
25. *van Bommel M.J., de Haan A.B.* // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. № 4. P. 943. <https://doi.org/10.1007/BF00351414>
26. *Błaszczczyński T., Ślosarczyk A., Morawski M.* // Procedia Eng. 2013. V. 57. P. 200. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pro-eng.2013.04.028>
27. *García-González C.A., Camino-Rey M.C., Alnaief M. et al.* // J. Supercrit. Fluids. 2012. V. 66. P. 297. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2012.02.026>
28. *Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2013. V. 87. № 12. P. 2068. <https://doi.org/10.1134/S0036024413120054>
29. *Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 9. P. 1628. <https://doi.org/10.1134/S0036024415090095>
30. *Dyshin A.A., Eliseeva O.V., Bondarenko G.V. et al.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2016. V. 90. № 12. P. 2434. <https://doi.org/10.1134/S0036024416120086>
31. *Дышин А.А., Кузьмиков М.С., Алешонкова А.А. и др.* // Сверхкритические флюиды: теория и практика. 2021. V. 16. № 1. P. 3. <https://doi.org/10.34984/SCFTP.2021.16.1.001>
32. *Wang Y., Yeow J.T.W.* // J. Sensors. 2009. V. 2009. P. 493904. <https://doi.org/10.1155/2009/493904>
33. *Rana M.M., Ibrahim D.S., Mohd Asyraf M.R. et al.* // Sens. Rev. 2017. V. 37. № 2. P. 127. <https://doi.org/10.1108/SR-10-2016-0230>
34. *Sinha N., Ma J., Yeow J.T.W.* // J. Nanosci. Nanotechnol. 2006. V. 6. № 3. P. 573. <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.121>
35. *Jones J.B., Sanders J.V., Segnit E.R.* // Nature. 1964. V. 204. № 4962. P. 990. <https://doi.org/10.1038/204990a0>
36. *Ivanda M., Clasen R., Hornfeck M. et al.* // J. Non-Cryst. Solids. 2003. V. 322. № 1. P. 46. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093-\(03\)00172-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093-(03)00172-8)