

УДК 541.1:544.7:546.05

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ СМЕШАННЫХ ГЕЛЕЙ ОКСИГИДРАТА ЦИРКОНИЯ И КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ РАЗЛИЧНОМ ПОРЯДКЕ СМЕШЕНИЯ РЕАГЕНТОВ

© 2011 В.В. Авдин*, И.В. Кривцов, А.А. Лымарь, Ю.В. Матвейчук

*Южно-Уральский государственный университет, химический факультет, Челябинск**Статья поступила 6 июня 2011 г.*

Представлены физико-химические характеристики индивидуальных и смешанных цирконо- и силикагелей, полученных золь-гель методом при разных рН синтеза и разном порядке ввода реагентов в маточный раствор. В результате сопоставления данных, полученных разными методами исследования, установлено, что в смешанных гелях независимо от метода синтеза присутствуют связи Si—O—Zr. Введение соли циркония в маточный раствор, содержащий силикатную соль, приводит к преимущественному формированию гранул цирконогеля диаметром 20—30 нм, заключенных в матрицу силикагеля. Обратный порядок введения в реакционную смесь гелеобразующих компонентов способствует формированию крупных агрегатов геля, состоящих из частиц менее 10 нм и имеющих высокую степень полимеризации. Смешанные гели оксигидрата циркония и кремниевой кислоты обладают на порядок более высокой сорбционной емкостью по отношению к катионам иттрия(III) и кальция, чем индивидуальные силикагели и цирконогели.

Ключевые слова: цирконогель, силикагель, смешанные гели, золь-гель метод, неорганические полимеры, процессы структурообразования, связи Si—O—Zr.

ВВЕДЕНИЕ

Соединения на основе гидратированного оксида кремния получили широкое распространение как в промышленных, так и в хозяйственно-бытовых целях. В то же время недостатками данных сорбционных материалов являются низкие показатели сорбции и невысокая селективность по отношению к катионам металлов. Вследствие этого появилась необходимость модифицирования сорбентов на основе силикагеля. В последние несколько лет интенсивно изучают смешанные гели кремниевой кислоты с оксигидратами (и оксидами) редких и редкоземельных элементов. В отличие от индивидуальных гелей данные материалы обладают повышенной термической и химической стабильностью, механической прочностью, каталитической активностью, сорбционной селективностью. Смешанные гели находят большое применение в производстве термостойкой керамики, щелочно-устойчивых стекол и гетерогенном катализе [1, 2]. Для получения смешанных гелей кремниевой кислоты и оксигидрата циркония применяются такие методы как механическое диспергирование компонентов при совместном присутствии [3], осаждение силикатов на цирконогеле, импрегнация циркония в силикатную матрицу [4]. Наиболее перспективной является золь-гель технология, позволяющая успешно контролировать свойства продукта [5].

Известно, что скорость гидролиза существенно влияет на структурообразование в золях и на последующие характеристики гелей. Чем выше степень пересыщения маточного раствора, тем меньше размер частиц образующихся зародышей и тем выше дисперсность и площадь по-

* E-mail: avdin@susu.ru

верхности, а следовательно, и количество доступных сорбционных центров формирующихся гелевых частиц. Высокие степени пересыщения маточного раствора получаются при высоких скоростях гидролиза, поэтому быстрый гидролиз является наиболее распространенным общепринятым способом синтеза оксигидратных сорбентов [6]. В то же время количество доступных сорбционных центров определяется не только площадью поверхности гранул сорбента, но и структурой этих гранул. Квантово-химические расчеты показали, что гранулы с упорядоченной структурой имеют больше доступных сорбционных центров, чем неупорядоченные частицы. Наиболее приемлемыми способами замедления скорости гидролиза является снижение скорости смешения реагентов и использование низких концентраций гелеобразующих веществ [7]. В данной работе исследованы физико-химические характеристики индивидуальных и смешанных гелей кремниевой кислоты и оксигидратов циркония, полученных методом медленного гидролиза (золь-гель технология; длительность смешения всех реагентов — 60 мин) при минимальных концентрациях реагентов, обеспечивающих формирование геля. Смешанные гели синтезированы при разном порядке введения гелеобразующих веществ в маточный раствор.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гели синтезировали гидролизом водных растворов метасиликата натрия и оксихлорида циркония. Конечные концентрации гелеобразующих веществ в маточном растворе (после смешения всех компонентов) составили 0,05 моль/л. Индивидуальные силикагели (обозначены на рисунке и в таблице "К") синтезировали введением соляной кислоты (0,2 М) в раствор метасиликата натрия при рН 6,0 и 7,0. За пределами диапазона 6—7 ед. рН кремниевая кислота при данной концентрации не образует гель. Индивидуальные цирконогели (обозначены на рисунке и в таблице "Ц") синтезировали введением раствора аммиака (0,2 М) в раствор оксихлорида циркония при рН 4,0, 6,0, 8,0 и 10,0.

Смешанные гели получали двумя способами: 1) введением оксихлорида циркония в маточный раствор, содержащий метасиликат натрия (обозначены на рисунке и в таблице "КЦ"), 2) введением метасиликата натрия в маточный раствор, содержащий оксихлорид циркония (обозначены на рисунке и в таблице "ЦК"). Мольное соотношение Si/Zr в маточном растворе составляло 1/1. Смешанные гели синтезировали при значениях рН от 4 до 11 с шагом 1 ед. рН. Корректировку рН маточного раствора проводили после введения солей циркония и кремния растворами NaOH и HCl с концентрацией 0,2 моль/л. Синтезы осуществляли при комнатной температуре (20 ± 2 °С). Квалификация всех использованных реактивов была не ниже ХЧ.

Все гели после проведения синтеза оставляли в маточном растворе для созревания на сутки, затем отфильтровывали и восьмикратно отмывали водой до отрицательной реакции на противоионы исходных солей, что проверяли по стандартным методикам [8]. Образцы сушили в эксикаторе над плавленым хлоридом кальция до постоянной массы (около 5 мес.). Кроме силикагелей, полученных в указанных условиях, для сравнения изучили свойства промышленных силикагелей марок КСМГ и КСКГ, которые доводили до постоянной массы в таких же условиях. Термообработку гелей не проводили.

Удельную поверхность определяли методом БЭТ по сорбции азота на приборе СОРБИ-MS. Сорбционные свойства по отношению к ионам Ca^{2+} и Y^{3+} изучали стандартным методом изоляционных серий. В качестве сорбатов использовали нитрат иттрия и хлорид кальция, в которые для постоянной ионной силы добавляли нитрат и хлорид калия соответственно. Концентрации сорбатов определяли трилометрическим способом с индикаторами ксиленоловым оранжевым (для нитрата иттрия) и мурексидом (для хлорида кальция).

рН контролировали с помощью иономера И-120.2. Морфологические свойства изучены при помощи сканирующего электронного микроскопа "Jeol" JSM-7001F. Термолитические кривые получены на дериватографе "MoM" Paulik—Paulik—Erdey 3434-C в корундовых тиглях со скоростью нагрева 10 °С/мин, в атмосфере собственных паров, интервал температур — от комнатной до 900 °С. Для каждого образца было записано не менее 4 термограмм с массой навесок 70—72 мг. Кривые термогравиметрии (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА)

нормировали на массу навески 75 мг и усредняли. Кривые дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) получали дифференцированием усредненной кривой ТГ.

Плотность определяли пикнометрическим методом в воде. Брутто-состав (число моль брутто-воды k , приходящееся на моль оксида: $ZrO_2 \cdot kH_2O$, $SiO_2 \cdot kH_2O$, $ZrO_2 \cdot SiO_2 \cdot kH_2O$) вычислили по данным термогравиметрии. Спектры ЯМР¹H были записаны на спектрометре ЯМР BS-467A "Tesla", модифицированном для регистрации широких линий, позволяющем регистрировать первую производную линий поглощения ЯМР в твердом теле в температурном интервале от -155 до 30 °С. ИК спектры регистрировали на ИК Фурье спектрометре "Vertex 80" (Bruker) в области $4000-400$ см⁻¹ с шагом $0,48$ см⁻¹ от порошкообразных образцов, приготовленных в виде таблеток с йодидом цезия.

Из партий гелей, синтезированных в одинаковых условиях, для исследования отбирали не менее трех образцов, у которых расхождение в сорбционной емкости по отношению к ионам кальция составляло менее $0,005$ ммоль/г. Основанием для такого выбора были результаты ранних исследований [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены изотермы сорбции образцов, обладающих максимальными и минимальными сорбционными свойствами по отношению к ионам кальция и иттрия. Индивидуальные силикагели сорбируют ионов иттрия примерно в 1,5 раза больше, чем ионов кальция. Цирконогели сорбируют оба исследованных иона примерно одинаково. Промышленные силикагели марок КСМГ и КСКГ сорбируют ионы кальция и иттрия на уровне худших из изученных образцов. Смешанные гели, в отличие от индивидуальных, сорбируют ионов кальция примерно в 1,5 раза больше, чем ионов иттрия. В целом сорбционная емкость смешанных гелей почти на порядок выше, чем индивидуальных.

Закономерности изменения сорбционных свойств при варьировании pH синтеза в целом одинаковы для обоих ионов. Лучшими сорбционными свойствами среди индивидуальных гелей обладают образцы, полученные при максимальных pH синтеза (pH 7 для силикагелей и pH 10 для цирконогелей). Для смешанных гелей характерно существование максимального pH синте-

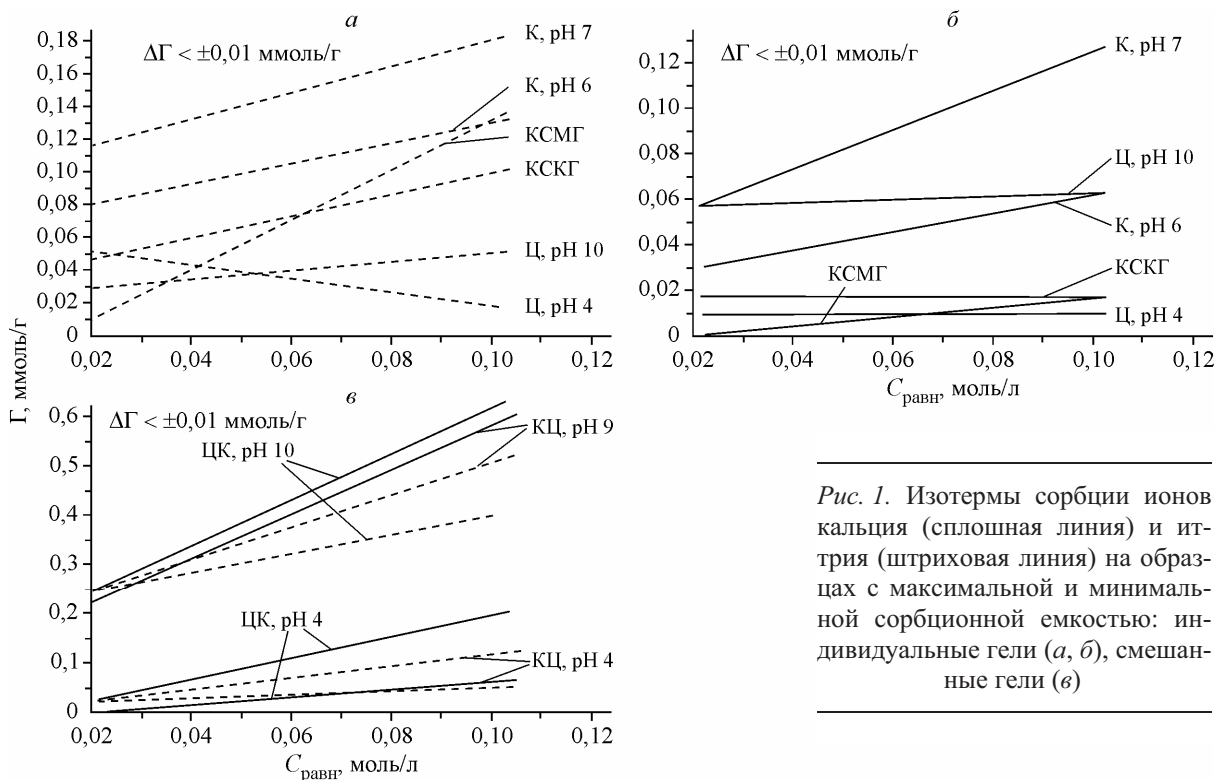


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов кальция (сплошная линия) и иттрия (штриховая линия) на образцах с максимальной и минимальной сорбционной емкостью: индивидуальные гели (а, б), смешанные гели (в)

за, выше которого сорбционные свойства снижаются. Для образцов КЦ этот рН равен 9, для гелей ЦК — 10.

Рост сорбционных свойств по отношению к катионам, происходящий с увеличением рН синтеза, является вполне закономерным. Как известно из литературных источников [9], сорбционные свойства во многом определяются зарядом поверхности сорбирующего материала, который формируется на стадии синтеза. Для цирконогеля известно [10], что если рН маточного раствора ниже точки нулевого заряда ($pH_{\text{тнз}}$) — заряд поверхности частиц геля положительный, если выше — отрицательный. По данным, приведенным в работе [10], $pH_{\text{тнз}}$ воздушно-сухих цирконогелей имеет значение менее 6,5. При положительном заряде поверхности цирконогель обладает анионообменными свойствами, а при отрицательном — катионообменными. У силикагеля подобного перехода не наблюдается, он обладает только катионообменными свойствами [9]. Элементный анализ образцов, выполненный при помощи сканирующей электронной микроскопии, показывает, что в составе смешанных гелей, полученных при $pH < pH_{\text{тнз}}$ цирконогеля, присутствует небольшое количество хлоридов, а в составе образцов, синтезированных при $pH > pH_{\text{тнз}}$ цирконогеля, наблюдается незначительная примесь ионов натрия. В индивидуальных гелях, а также в образцах, полученных около $pH_{\text{тнз}}$ цирконогеля, примесей посторонних ионов не обнаружено. Отмывку гелей проводили дистиллированной водой, поэтому ионы хлора и натрия, очевидно, остались в виде противоионов на ионообменных центрах. Таким образом, рН маточного раствора, имеющий значения выше $pH_{\text{тнз}}$ цирконогеля, увеличивает сорбционные свойства смешанных гелей по отношению к катионам.

В оксигидратных материалах, как известно [9], поглощение ионов протекает не только по ионообменному, но и по сорбционному механизму, при котором ионы образуют мостиковые связи с матрицей геля, используя ОН-группы. По данным Кеперта [11], соединения циркония в диапазоне рН 9—10 представлены главным образом гидроксокомплексами. Согласно исследованиям Бееса и Мезмера [12], в интервале рН 9,0—11,0 оксигидрат кремния наиболее богат фрагментами $Si_4O_8(OH)_6^{2-}$ и $Si_4O_8(OH)_4^{4-}$, содержащими максимальное количество доступных ОН-групп. Следовательно, максимумы сорбции обоих катионов на смешанных гелях, полученных при рН 9,0 и 10,0, связаны с наибольшим количеством доступных ОН-групп.

Определение плотности и удельной поверхности показывает, что для гелей, хорошо сорбирующих катионы металлов, характерны минимальные значения данных показателей. Так, плотность индивидуальных силикагелей с высокими сорбционными свойствами имеет значение около 1,9, с низкими — около 2,1 г/см³; для цирконогелей, а также образцов ЦК эти значения равны 2,1 и 2,2 г/см³, для образцов КЦ — 2,2 и 2,4 г/см³. Площадь удельной поверхности отличается гораздо больше. Образцы ЦК, обладающие максимальными сорбционными способностями по отношению к ионам иттрия и кальция, имеют ничтожную поверхность — около 1 м²/г, что на 2 порядка меньше, чем у образцов КЦ (170—190 м²/г), которые, в свою очередь, втрое уступают по этому показателю промышленным силикагелям (500—600 м²/г). Следовательно, сорбция катионов металлов зависит не столько от макроструктуры, сколько от строения неорганических полимерных цепей.

При синтезе образцов КЦ в начале процесса капли раствора оксихлорида циркония попадают в маточный раствор, имеющий рН около 12. В этих условиях протекает интенсивный гидролиз иона цирконила с образованием зародышей оксигидрата циркония. Так как раствор оксихлорида циркония имеет рН около 1, его введение постепенно снижает рН маточного раствора. При этом скорость образования новых зародышей оксигидрата циркония постепенно уменьшается, а скорость их роста увеличивается. Одновременно с понижением рН растворимость кремнезема падает, и полимеризация кремниевой кислоты идет поверх уже сформированных зерен цирконогеля, что препятствует агрегации зародышей оксигидрата циркония. Таким образом, в смешанном геле КЦ зерна цирконогеля заключены в матрицу силикагеля. При синтезе образцов ЦК капли силиката натрия попадают в маточный раствор с низким рН (менее 2). Согласно Айлеру [13], при данном рН образование зародышей поликремниевой кислоты протекает очень медленно. Вероятно, отрицательно заряженные силикат-ионы взаимодействуют с поло-

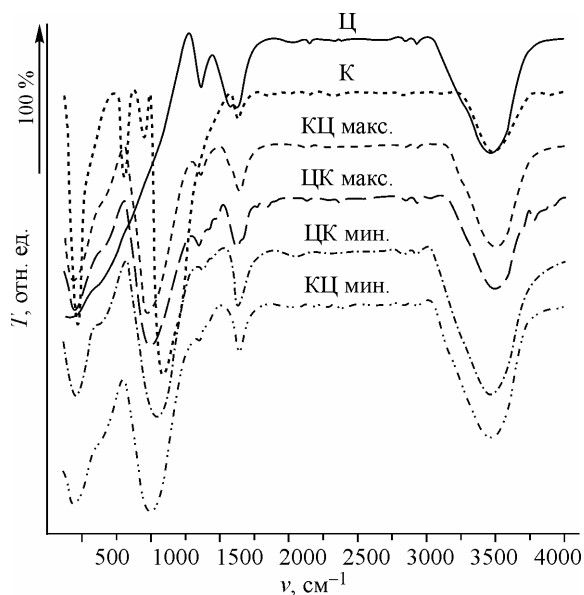


Рис. 2. Инфракрасные спектры индивидуальных и смешанных гелей

жительно заряженными ионами цирконила с образованием сополимерных структур. Возможность сополимеризации оксигидрата циркония и кремниевой кислоты подтверждается как расчетными [14], так и экспериментальными данными. В работах [15–17] методом ИК спектроскопии обнаружено присутствие связей Si—O—Zr в смешанных оксигидратах кремния и циркония, полученных золь-гель методом. Расчет частот поглощения в ИК спектре, сделанный методом TD-DFT для частиц $[\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot k\text{H}_2\text{O}]_n$ (до степени полимеризации $n = 10$ и степени гидратации $k = 5$), расчет структуры которых представлен в работе [14], показал, что связи Si—O—Zr низкомолекулярных частиц могут иметь

максимумы поглощения в интервале 970–990 и 650–670 cm^{-1} .

На рис. 2 представлены ИК спектры образцов индивидуальных и смешанных гелей с максимальными (макс.) и минимальными (мин.) сорбционными свойствами по отношению к катионам металлов. Частоты, соответствующие колебаниям адсорбированной воды связанных и несвязанных OH-групп, характерные для оксигидратов циркония и кремния [15–17], присутствуют и в смешанных гелях. Но спектры смешанных гелей отличаются большим разнообразием. В них присутствуют максимумы поглощения на частотах 987–984 и 668–662 cm^{-1} , характерные для валентных и деформационных колебаний связей Si—O—Zr [15–17], которые имеются как на спектрах образцов КЦ, так и ЦК. Следует отметить, что ИК спектры смешанных гелей КЦ и ЦК, полученных при pH 4, имеют высокое сходство и по частотам, и по интенсивности максимумов поглощения.

На рис. 3 представлены микрофотографии смешанных гелей, сделанные в режиме упруго рассеянных электронов. Видно, что в образцах смешанных гелей, полученных при различном порядке ввода реагентов, видимой сегрегации не наблюдается. Определенное в данном режиме

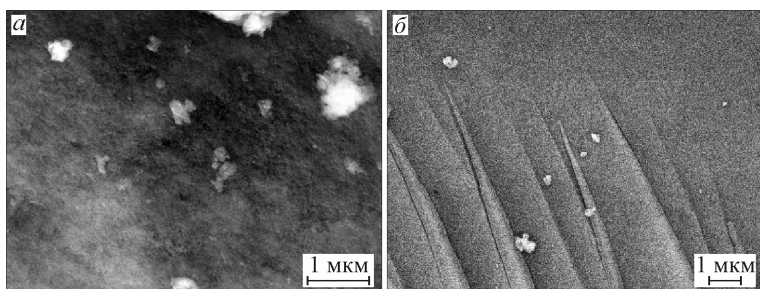


Рис. 3. Микрофотографии смешанных гелей, сделанные в режиме упруго рассеянных электронов: КЦ (а), ЦК (б)

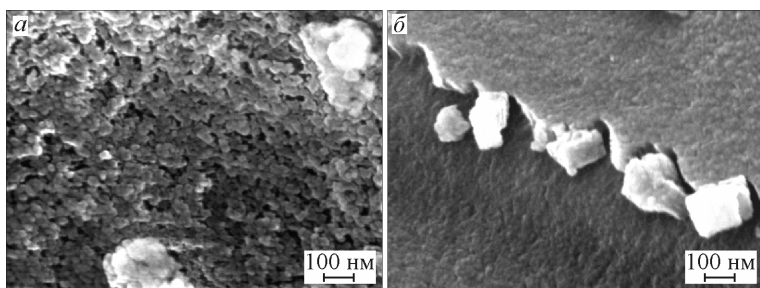


Рис. 4. Микрофотографии смешанных гелей, сделанные в режиме вторичных электронов: КЦ (а), ЦК (б)

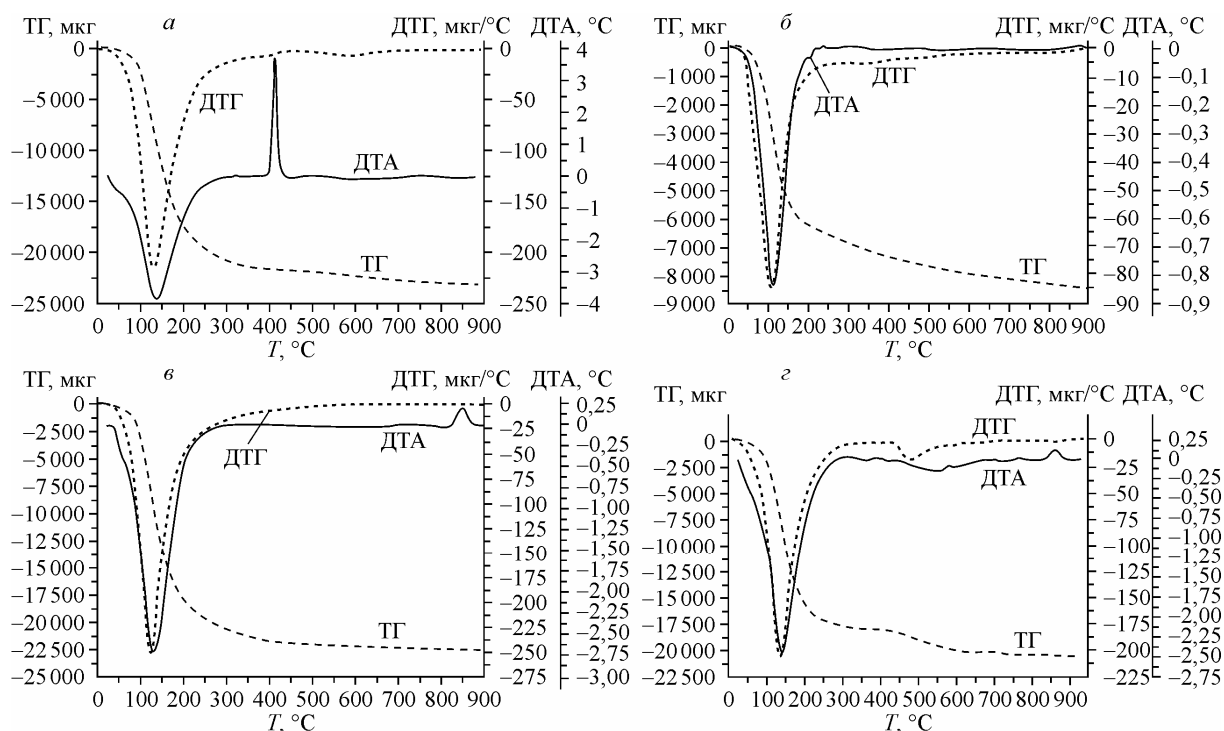


Рис. 5. Термограммы индивидуальных и смешанных гелей: Ц (а), К (б), КЦ (в), ЦК (г)

мольное соотношение Si/Zr для обоих видов гелей составило 1/1. На рис. 4 приведены микрофотографии смешанных гелей, сделанные в режиме вторичных электронов. Образцы КЦ состоят из зерен диаметром 20—30 нм; в гелях ЦК размер зерен составляет около 10 нм. При введении оксихлорида циркония в раствор силиката натрия размер зерен композитного геля складывается из размера частиц цирконогеля и размера образующейся на их поверхности "оболочки" поликремниевой кислоты. При изменении порядка введения реагентов из-за низких скоростей гидролиза силикат-ионов сформировавшиеся частицы композитного геля взаимодействуют друг с другом и образуют высокополимерные структуры, что объясняет малые величины удельной поверхности данных образцов.

Анализ термограмм смешанных гелей показывает, что распределение типов связанной воды существенно зависит от порядка введения реагентов в маточный раствор. На рис. 5 показаны типичные термограммы индивидуальных и смешанных гелей (с максимальными сорбционными свойствами). На термограммах смешанных гелей КЦ наблюдаются те же особенности, что и на термограммах индивидуальных гелей: дегидратация в основном заканчивается при температуре около 350 °С, при более высоких температурах дегидратация происходит без заметных эндотермических эффектов на кривой ДТА, количество удаляемой воды невелико. Согласно Айлеру [13], выше 350 °С происходит отщепление воды от концевых ОН-групп, расположенных на значительном расстоянии друг от друга. Экзоэффект на кривой ДТА, соответствующий переходу оксида циркония из аморфного состояния в кристаллическое, сдвинут в высокотемпературную область, что объясняется трудностями кристаллизации микрогранул оксида циркония, которые заключены в каркас силикагеля. На термограммах смешанных гелей ЦК наблюдается отсутствующая у индивидуальных гелей потеря массы при температуре 450—600 °С, которой соответствует заметный эндоэффект на кривой ДТА. Вероятно, это вода, отщепляемая от ОН-групп, находящихся внутри высокополимерных структур. Экзоэффект кристаллизации оксида циркония на термограммах образцов обоих типов композитных гелей смещен в высокотемпературную область.

Результаты расшифровки спектров ЯМР ^1H широких линий и брутто-состав индивидуальных и смешанных гелей

Образец	Брутто-состав	Н		Н		Н ₂			Н ₃		
		%	β_1	%	β_2	%	$R_{\text{H-H}}$	β	%	$R_{\text{H-H}}$	β
К	$\text{SiO}_2 \cdot 0,42\text{H}_2\text{O}$	1,1	0,6	11,0	1,5	73,7	1,70	2,3	14,2	1,62	1,6
КЦ макс.	$\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 4,35\text{H}_2\text{O}$	0,4	1,0	7,6	2,0	73,6	1,59	2,4	18,4	1,60	1,6
КЦ мин.	$\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 3,98\text{H}_2\text{O}$	0,8	1,1	11,7	2,2	61,5	1,60	2,1	26,0	1,66	2,1
ЦК макс.	$\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 4,90\text{H}_2\text{O}$	0,1	0,4	0,7	1,6	55,5	1,57	2,4	43,8	1,60	2,0
ЦК мин.	$\text{SiO}_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot 5,24\text{H}_2\text{O}$	0	0	0	0	50,6	1,57	2,2	49,4	1,60	2,0
Ц	$\text{ZrO}_2 \cdot 2,87\text{H}_2\text{O}$	0,1	0,6	0	0	52,6	1,60	2,3	47,3	1,60	2,0

Результаты расчета спектров ЯМР приведены в таблице. β — параметр, показывающий уширение кривой, соответствующей данным видам протонов. Увеличение этого параметра соответствует повышению связанности групп, к которым принадлежат данные протоны. $R_{\text{H-H}}$ — расстояние между протонами в соответствующих группах. Индивидуальные протоны, очевидно, соответствуют протонам концевых ОН-групп. Как видно из таблицы, образцы ЦК практически не содержат протонов, принадлежащих слабосвязанным ОН-группам. Вероятно, все ОН-группы данных гелей участвуют в образовании полимерных цепей. Минимальное расстояние близкорасположенных протонов в данных гелях (колонка Н₂ в таблице) позволяет предположить, что данные протоны принадлежат близкорасположенным ОН-группам или адсорбированным молекулам воды. Повышение процентного содержания данных протонов в образцах КЦ и К при одновременном увеличении расстояния Н—Н дает основание предполагать, что в образцах КЦ и особенно К доля адсорбированной воды максимальна, а доля оловых мостиков минимальна, что соответствует литературным данным [9]. Содержание трехпротонных группировок (колонка Н₃ в таблице) может быть связано с наличием протонированных молекул воды, входящих в структуру геля, или с существованием развитых полимерных образований. У гелей ЦК, обладающих значительным количеством брутто-воды, по-видимому, присутствуют оба варианта структурных фрагментов. А у гелей ЦК с максимальными сорбционными свойствами и у гелей Ц трехпротонные группировки, вероятно, соответствуют развитым полимерным структурам.

ВЫВОДЫ

Формирование смешанных гелей на основе оксигидрата циркония и кремниевой кислоты определяется порядком введения реагентов в маточный раствор. Введение оксихлорида циркония в маточный раствор, содержащий силикат натрия, способствует образованию частиц цирконогеля с последующей полимеризацией поверх него силикагеля, итоговый размер зерен — 20—30 нм. Введение силиката натрия в раствор оксихлорида циркония приводит к получению частиц смешанного геля с высокой степенью полимеризации, имеющих размеры около 10 нм. В составе образцов с высокой степенью полимеризации присутствует большое количество брутто-воды, которая в основном входит в состав полимерных структур.

Сорбционные свойства индивидуальных и смешанных цирконо- и силикагелей по отношению к катионам металлов главным образом определяются не удельной поверхностью, а структурными особенностями. Смешанные гели, синтезированные из растворов с минимальными концентрациями гелеобразующих реагентов, имеют на порядок более высокие сорбционные свойства по отношению к ионам кальция и иттрия (III), чем индивидуальные силикагели и цирконогели.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 годы, г/к № 16.740.11.0332.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mubarack M. Ali, Raj V. // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – N 256. – P. 3841 – 3855.
2. Xia L., Guang W.W., Song L. et al. // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2009. – N 355. – P. 2349 – 2354.
3. Courty P., Marcilly C., Delmon B. et al. *Preparation of Catalysts.* – Amsterdam: Elsevier, 1976.
4. Bergna H.E., Roberts W.O. *Colloidal Silica. Fundamentals and Application.* – Boca Raton: Taylor and Francis, 2006.
5. El-Naggar I.M., Mowafy E.A., El-Aryan Y.F. et al. // *Solid State Ionics.* – 2007. – N 178. – P. 741 – 747.
6. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. *Химия и технология нанодисперсных оксидов: Учебное пособие.* – М.: ИКЦ "Академкнига", 2007.
7. Авдин В.В., Лымарь А.А., Батист А.В. и др. // *Журн. структур. химии.* – 2007. – 48, № 4. – С. 796 – 801.
8. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. *Химический анализ производственных сточных вод.* – М.: Химия, 1974.
9. Amphlett C.B. *Inorganic Ion Exchangers.* – Amsterdam: Elsevier, 1964.
10. Печенюк С.И., Калинин Е.В. // *Изв. АН. Сер. химич.* – 1996. – № 11. – С. 2653 – 2657.
11. Kepert D.L. *The Early Transition Metals.* – L. – N. Y.: Academic Press, 1972.
12. Baes C.F., Mesmer R.E. *The Hydrolysis of Cations.* – N. Y.: Wiley, 1976.
13. Iler R.K. *The Chemistry of Silica.* – N. Y.: Wiley, 1979.
14. Матвейчук Ю.В., Лымарь А.А., Авдин В.В. // *Вестн. ЮУрГУ. Сер. Химия.* – 2009. – 1, № 12 (145). – С. 42 – 48.
15. Kongwudthiti S., Praserttham P., Tanakulrungsank M. et al. // *J. Mat. Proc. Technol.* – 2003. – N 136. – P. 186 – 189.
16. Wu Z.G., Zhao Y.X., Liu D.S. // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2004. – N 68. – P. 127 – 132.
17. Tarafdar A., Pramanik P. // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2006. – N 91. – P. 221 – 224.