

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ФИЗИКА и ХИМИЯ СТЕКЛА

ЖУРНАЛ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ И ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. СТЕКЛА, КЕРАМИКА,
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОКСИДЫ И ПОКРЫТИЯ.
НАНОЧАСТИЦЫ, НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОКОМПОЗИТЫ

ТОМ 35

№ 2

2009



„НАУКА“ С.-ПЕТЕРБУРГ

СПЕЦИАЛЬНЫЙ
НАУЧНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ
ЦЕНТР
С.-Петербург, ул. Кавказская, 4

© Химич Н. Н.^{*}, Здравков А. В.^{*}, Коптелова Л. А.^{**},
Подденежный Е. Н.^{**}, Бойко А. А.^{**}

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ КОМПАКТНЫХ НАНОГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ КРЕМНЕГЕЛЕЙ

^{*} Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2, e-mail: Khimich@isc.nw.ru

^{**} Учреждение образования «Гомельский государственный технический
университет им. П. О. Сухого», Беларусь, 246746, Гомель, пр. Октября, 48,
e-mail: Podd-evg@yandex.ru

В краткой форме представлены последние достижения авторов в синтезе монокристаллических (не растрескивающихся при высушивании) ксерогелей SiO_2 , а также гибридных композиционных наноматериалов и кварцевых стекол на их основе. Разработан ряд новых перспективных методов получения органо-неорганических и неорганических наногибридов, ксерогелей, допированных комплексами переходных металлов и лантаноидов, химически связанных с кремнеземной матрицей и обладающих интересными и технически ценными фотофизическими, фотохимическими и электрохимическими свойствами.

Ключевые слова: золь-гель процесс, монокристаллические ксерогели, органо-неорганические гибриды, люминесценция.

Введение. Все многообразие наноструктур, рассматриваемых в современном материаловедении, можно разбить на три большие группы:

- изолированные наноматериалы (порошки, частицы, трубки на основе металлов, углерода, оксидов, халькогенидов, солей);
- поверхностные наноструктуры (квантовые точки, квантовые нити, наноразмерные слои);
- компактные наноматериалы (наполикристаллические металлические материалы, нанокерамика, покрытия, наноразмерные по толщине, в том числе золь-гель покрытия, наноккомпозиты — интеркаляционные, металлополимерные, золь-гель материалы).

Способы получения изолированных наноматериалов достаточно разнообразны. Здесь прежде всего необходимо упомянуть физические методы, основанные на различных методах испарения металлов или их оксидов в потоке инертного газа с последующей конденсацией в специальных условиях [1]. Значительны достижения в синтезе наночастиц углерода. В настоящее время уже созданы серийные установки для выращивания фуллеренов и углеродных нанотрубок методом химической газофазной эпитаксии (например, японские установки ULVAC CN-CVD-100, CN-CVD-400/800, GN-CVD-300 и др.) [2]. Для получения кристаллических наночастиц и нанотрубок на основе оксидов металлов и их производных широко используется гидротермальный метод [3].

Хорошо известные в физике и химии твердого тела поверхностные гетероструктуры являются основой современной элементной базы компьютеров, а лазеры на квантовых точках — новыми перспективными источниками энергии [4].

Третью большую группу наноматериалов составляют компактные консолидированные системы. При этом рассматриваются как структуры, полученные методом компактирования [5], так и химически синтезированные наноматериалы. Особый интерес среди последних представляют монолитные гибридные материалы, синтезируемые золь-гель методом, характерной особенностью которых является наномерность структурных элементов. Выбор золь-гель метода для синтеза композитов не случаен. Этому методу посвящено значительное количество статей, обзоров и монографий [6—9]. Подобный интерес вызван возможностью использования золь-гель технологии для создания принципиально новых материалов для оптики и электроники и является следствием целого ряда преимуществ, предоставляемых этим методом по сравнению с традиционным путем получения материалов из порошков. К таким преимуществам прежде всего относятся легкость очистки исходных алкоксидов металлов (в случае синтеза ксерогелей методом гидролитической поликонденсации алкоксидов), возможность получения таких некристаллических систем, синтез которых традиционным методом приводит либо к разделению фаз, либо к кристаллизации, а также возможность организации экологически чистого, безотходного производства.

Существует два подхода к проведению золь-гель процесса. В первом варианте исходят из коммерчески доступных золь-частиц SiO_2 (например, [10]). Изменением кислотности среды добиваются дестабилизации золя, а происходящая при этом агрегация частиц с последующей их конденсацией дает кремнеземный гель. Второй подход относится к так называемому органическому золь-гель процессу. В этом случае исходными соединениями являются алкоксисиланы. Образующиеся при их гидролизе силанолы претерпевают последующую конденсацию по полимерному механизму.

С химической точки зрения органический золь-гель процесс можно представить как совокупность шести реакций

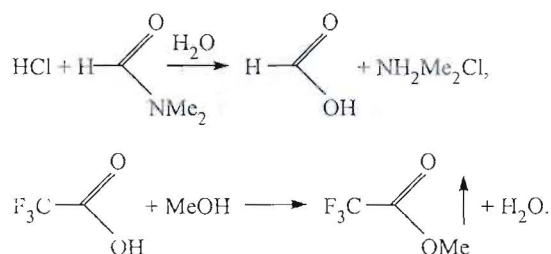


Несмотря на видимую простоту реакций гидролитической поликонденсации алкоксидов кремния и методики проведения золь-гель процесса, а также многочисленные и очень подробные исследования отдельных его стадий [11—20] с привлечением самых современных методов, технология золь-гель синтеза монолитного ксерогеля разработана в недостаточной мере. Очевидно, что представления о характере отдельных стадий процесса не позволяют описать весь золь-гель синтез в целом. Иными словами, изучение отдельных этапов золь-гель процесса, углубляя наши теоретические познания в области золь-гель технологии, не позволяет осуществить синтез монолитного ксерогеля с заранее заданными свойствами. В связи с этим нами были проведены широкие физико-химические исследования по оптимизации состава исходной золь-гель системы, поиску новых катализаторов и растворителей золь-гель процесса с привлечением методов термоанализа, электронной микроскопии, рентгенофазного, адсорбционного, элементного анализа, ИК спектроскопии и др. Это по-

зволюило разработать методологию синтеза монолитного ксерогеля в средах различной полярности, однозначно связав свойства получаемого ксерогеля с составом исходной золь-гель системы [21—25]. Ниже будут приведены конкретные примеры и достигнутые нами результаты.

Методика эксперимента. Стандартная золь-гель система (I) включает 1 моль тетраметоксисилана (ТМОС), 4 моля воды, 0.1 моля катализатора (сильная неорганическая кислота¹) и 1 моль растворителя (как правило, спирта) [6]. К сожалению, получить монолитный ксерогель, используя систему I, практически невозможно — материал растрескивается при высушивании.

Проведенные нами исследования показали, что основные физико-химические характеристики полученных ксерогелей (плотность, твердость, пористость, распределение пор по размерам и др.) определяются изменением кислотности в золь-гель системе. При этом было установлено, что оптимальная кислотность среды для процессов гидролиза и конденсации различна. Для гидролиза требуется сильноокислая среда, в то время как для конденсации почти нейтральная. Иными словами, для получения монолитных ксерогелей необходимо изменять кислотность среды в ходе процесса. Добиться подобного изменения pH системы в процессе золь-гель синтеза можно двумя способами. Первый состоит в добавлении к сильной кислоте органического амида (DCCA реагента²), второй — в использовании вместо минеральной кислоты органической (например, трифторуксусной). В обоих случаях pH системы изменяется от 0.5—1 до 3—5 благодаря уменьшению концентрации протонов за счет протекания следующих химических реакций



Для проведения золь-гель процесса смешивали реагенты в порядке, указанном в табл. 1.

Полученные системы помещали в герметично закрытые полипропиленовые пробирки и выдерживали при температуре 70 °C в течение 4 сут.

После замены герметических пробок на пробки с отверстиями ($d \sim 1.5$ мм) сырые гели высушивали при следующем температурном режиме: нагревание 70—100 °C — 6 ч, выдерживание 20 ч при 100 °C, нагревание 100—120 °C — 4 ч, выдерживание 30 ч при 120 °C. Сравнительные характеристики ксерогелей SiO₂, полученных в системах I—III, приведены в табл. 2.

Характерные различия в микроструктурах гелей I и (II и III) наглядно демонстрирует рис. 1.

Таким образом, предложенные нами новые катализаторы органического золь-гель синтеза позволяют контролировать микроструктуру и физико-механиче-

¹ Катализ щелочными агентами и фторид-ионом в данной работе не рассматривается.

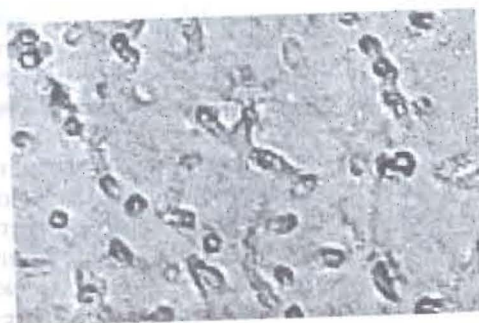
² DCCA реагенты — drying control chemical additives — реагенты, влияющие на протекание гидролиза и поликонденсации тетраалкоксисиланов, а также на процесс высушивания ксерогелей SiO₂. Нами показано, что количество амидов, используемых в качестве DCCA реагентов, добавляемых в золь-гель систему, должно отвечать лишь необходимости частичной нейтрализации вводимой кислоты. Добавление же большого избытка амидов приводит к появлению трудностей, вызываемых необходимостью их удаления при высушивании [21].

Таблица 1
Составы исходных золь-гель систем (I—III)

Номер золь-гель системы	Содержание компонентов, моль				
	ТМОС	вода	спирт	уксусная кислота	катализатор
I	1	4	1	—	0.1HCl
II	1	4	1	—	0.1HCl + 0.1 органический амид
III	1	4	—	1	0.1 трифторуксусная кислота

Таблица 2
Физико-химические характеристики синтезированных ксерогелей

Номер золь-гель системы	Характеристики полученных ксерогелей			
	плотность, г·см ⁻³	пористость, %	твёрдость, кг·мм ⁻²	содержание С, мас. %
I	1.01	46.7	22.6	2.5
II	1.43	27.0	112.0	2.0
III	1.48	15.3	103.0	Менее 0.18



Система I



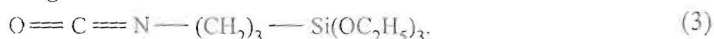
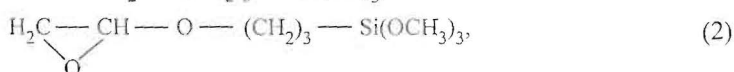
Система III

Рис. 1. Электронные микрофотографии гелей, полученных с использованием HCl (система I) и CF₃COOH (система III) в качестве катализаторов.

Увел. ×100 000. Микроструктуры гелей в системах (II и III) очень похожи.

ские характеристики получаемых ксерогелей SiO_2 за счет изменения pH в ходе золь-гель процесса и синтезировать образцы, обладающие высокими плотностью, твердостью и однородной структурой. Кроме того, удаление трифторуксусной кислоты из золь-гель системы (III) в виде летучего метилового эфира позволяет в отличие от органических амидов (система II) в десять раз уменьшить содержание остаточного углерода в кремнеземной матрице (табл. 2).

Разработанные нами новые катализаторы и растворители золь-гель процесса были использованы для синтеза органо-неорганических гибридов, обладающих интересными и перспективными фотохимическими и электрохимическими свойствами [26—28]. При этом было показано, что гомогенность распределения органического компонента системы в полученном материале может быть достигнута только в результате его химического связывания с неорганической матрицей. Для получения подобных наногибридных структур впервые были использованы комплексы переходных металлов (медь, рутений) и лантаноидов, лиганды которых содержали активные функциональные группы — карбоксильную, аминную, изотиоцианатную и др. [28, 29]. При этом для образования химической связи между компонентами системы применялись бифункциональные сшивающие реагенты: 3-аминопропилтриметоксисилан (1), 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (2), 3-(триэтоксисилил)пропилизотиоцианат (3)



Наличие в молекулах этих соединений реакционноспособных групп (аминной, изотиоцианатной и оксиановой) обеспечивает их легкое взаимодействие с органическими олигомерами (полимерами) и комплексами, содержащими функциональные группы. С другой стороны, они являются производными алкоксисиланов и легко вступают в реакции гидролиза и сополиконденсации с алкоксидными компонентами системы, обеспечивая образование матрицы кремнегеля. Так, используя стандартную золь-гель систему и 3-аминопропилтриметоксисилан (1) в качестве сшивающего реагента, был получен композит в системе амидофосфатный комплекс неодима—кремнезем [30] (рис. 2).

Вместе с тем фотофизические свойства образующихся гибридов мало отличаются от аналогичных свойств растворов органических комплексов металлов. В обоих случаях мы сталкиваемся с поглощением и излучением света отдельными дискретными центрами. В связи с этим перспективы использования органических комплексов металлов в виде органо-неорганических гибридов связаны с возможностью образования на их основе надмолекулярной органической структуры. Такие системы представляют большой интерес как с точки зрения исследования механизмов их фазового разделения, так и с точки зрения реализации принципиально новых функциональных (фотофизических и электрохимических и др.) свойств, не достижимых для растворов органических соединений и обычных наногибридов. Прежде всего это относится к взаимопроникающим структурам, органическая сетка которых образована молекулами, связанными системой сопряженных кратных связей (рис. 3).

В синтезированной подобным образом органической сетке открываются дополнительные возможности перемещения электронов, не достижимые для растворов органических молекул [31]. Это позволяет использовать подобные структуры для создания на их основе фото- и электролюминесцентных устройств (сенсоров и датчиков состава и состояния окружающей среды) и фотокатализаторов.

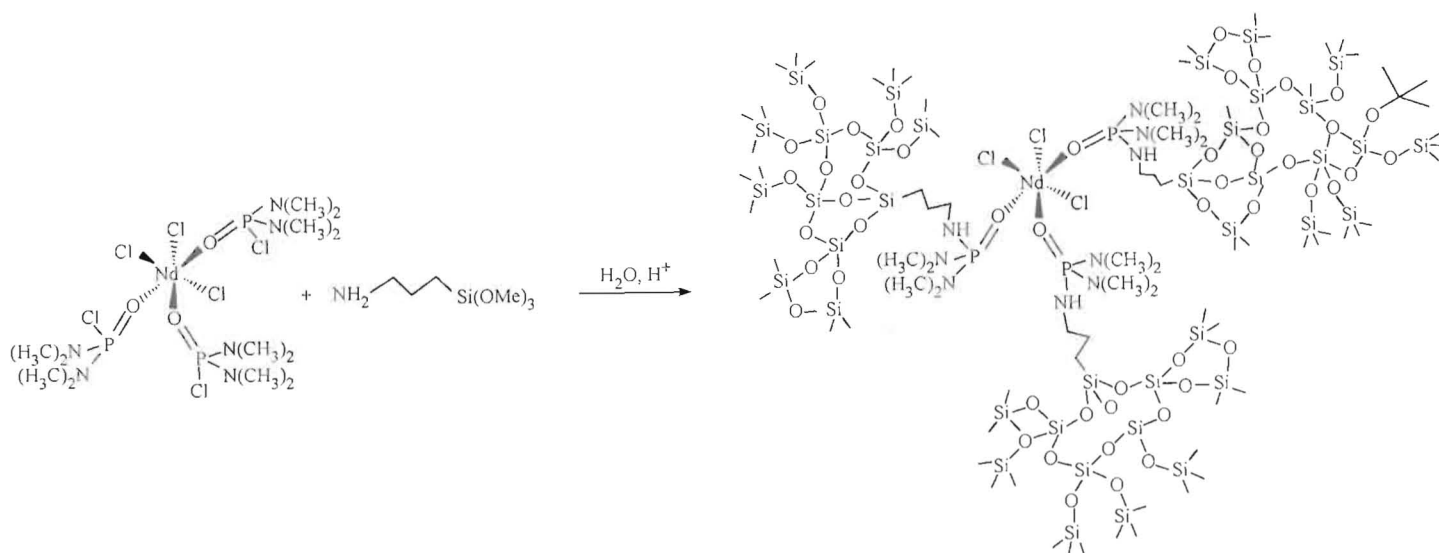


Рис. 2. Наноккомпозит в системе фосфамидный комплекс неодима—кремнезем.

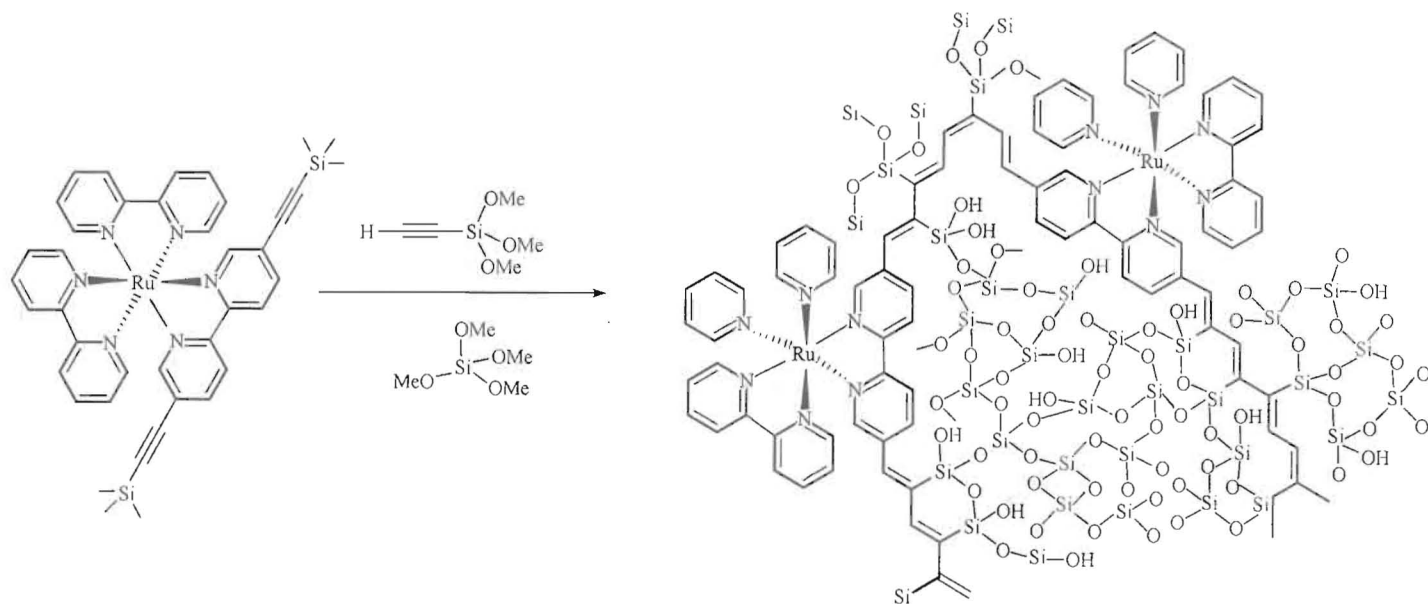


Рис. 3. Наноккомпозит в системе трис(2,2'-бипиридинный) комплексе рутения—кремнезем, полученный в виде взаимопроникающих органо-неорганических гибридных сеток.

Таблица 3

Количество добавок, вводимых в золь-гель системы

Номер золь-гель системы	Масса добавок, мг			
	хлорид эрбия	хлорид иттербия	хлорид лютеция	триалкилфосфат
IV	20	40	—	—
V	20	40	—	500
VI	20	—	40	—
VII	20	—	40	500

Еще одним интересным примером применения органического золь-гель процесса для синтеза консолидированных наноструктур является синтез неорганических наногридов.

Для их получения к 1 эквиваленту тетраэтоксисилана (ТЭОС) добавляли 15 эквивалентов воды, содержащей 0.01 М HCl. Эмульсию перемешивали до полной гомогенизации (1 ч) и добавляли к полученному раствору 0.4 эквивалента аэросила А-380. Суспензию обрабатывали ультразвуком в течение 1 ч при интенсивном перемешивании и удалили крупные частицы центрифугированием. Полученный золь разделили на четыре равные части и к каждой добавили растворы солей РЗЭ или комплексов солей РЗЭ в 5 мл этанола.

В результате были получены четыре золь-гель системы, содержащие добавки (табл. 3).

Высушивание указанных систем приводит к образованию органо-неорганических гибридов (рис. 4).

Их термическая обработка сопровождается выгоранием органических частей молекул (на рис. 4 они обведены сплошной линией) и образованием кластеров фосфатов редкоземельных элементов, гомогенно распределенных в матрице кварцевого

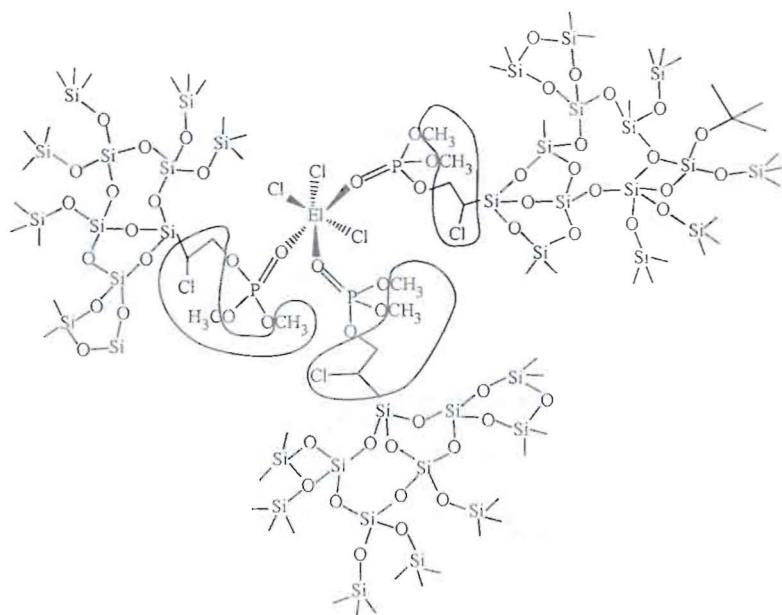


Рис. 4. Органо-неорганический гибриды в системе трис(триалкилфосфатный) комплекс эрбия—кремнезем.

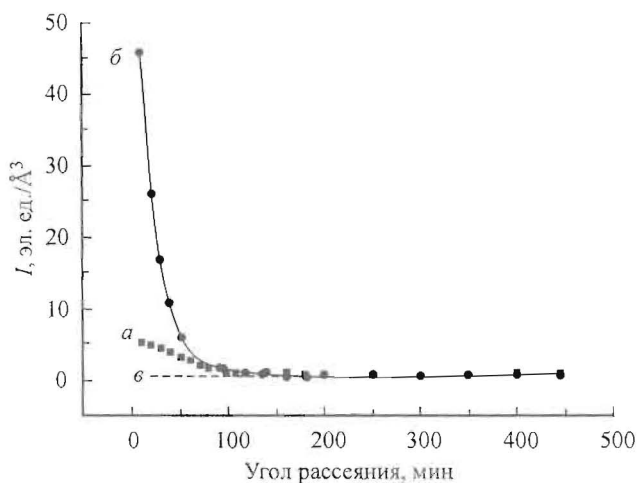


Рис. 5. Кривые зависимости интенсивности РМУ от угла рассеяния.
 а — стекло 1, б — стекло 2, в — чистый SiO_2 .

стекла [32]. Размер этих кластеров можно оценить исходя из данных по малоугловому рассеянию рентгеновского излучения на синтезированных стеклах (рис. 5). Средний размер обнаруживаемых неоднородностей равен 2—4 нм (стекло 1). В случае кремнеземных стекол, синтезированных путем простого введения солей лантаноидов в золь-гель систему, размер неоднородностей увеличивается до 5—7 нм (стекло 2). Это никак не сказывается на механических и микроморфологических особенностях структуры, однако является фатальным для люминесцентных свойств синтезированных стекол.

Полученные таким способом нанокompозитные стекла, допированные эрбием и иттербием (рис. 6), обладают интенсивной люминесценцией ($\lambda_{\text{изл}} = 1.5$ мкм) в широком интервале концентраций лантаноидов (0.1—1 мас. %), в то время как материалы, полученные обычным допированием кремнезема растворами солей РЗЭ, вообще не проявляют люминесцентных свойств.



Рис. 6. Электронная микрофотография стекол, полученных спеканием органо-неорганических гибридных ксерогелей, синтезированных из фосфатных комплексов лантаноидов, химически связанных с кремнеземной матрицей.

Ув. $\times 60\,000$.

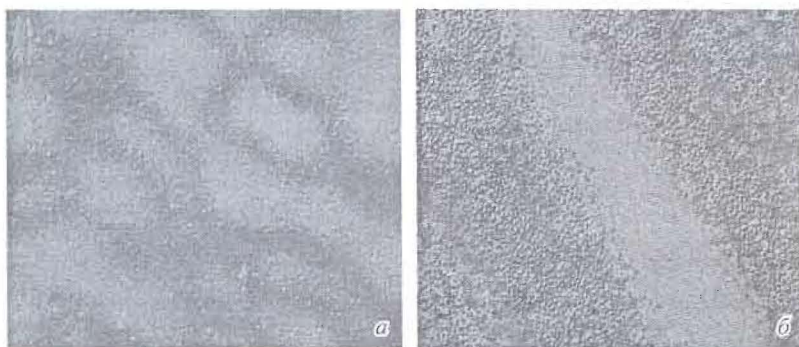
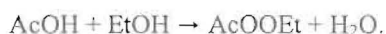
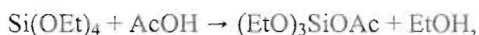


Рис. 7. Результаты золь-гель процесса в системе полипропилен—SiO₂. Образцы получены методом spin-coating на стеклянной подложке.

Масштаб: в 1 см — 2 мкм. Образец *a* получен через 2 мин после начала золь-гель процесса, *б* — через 90 мин. Время гелеобразования в системе 100 мин.

В ходе исследований было установлено, что ключевым условием получения монолитных кремнеземных стекол из органо-неорганических гибридов является добавление в исходную золь-гель систему аэросила А-380. Указанный реагент необходим для формирования гелей с порами достаточно большого диаметра. Это позволяет предотвратить разрушение монолитных стекол в результате выделения избыточной поверхностной энергии в процессе спекания образцов.

Большой интерес вызывает также получение наногибридов, органический компонент которых не может быть растворен в золь-гель системе при обычных условиях. В связи с этим была исследована возможность проведения золь-гель процесса в безводной среде. При этом мы разработали методику сольволитической поликонденсации алкоксидов кремния без добавления воды в исходную золь-гель систему. Для этого были использованы двухкомпонентные системы ТМОС (ТЭОС) (1 моль)—уксусная (метоксиуксусная) кислота (4 моля) [25]. Указанные органические кислоты выступали одновременно в роли растворителей и катализаторов золь-гель процесса за счет протекания следующих реакций



Вода, необходимая для гидролиза ТМОС (ТЭОС), выделяется в результате этерификации уксусной (метоксиуксусной) кислоты *in situ* и сразу же вступает в реакцию с алкоксисиланом, не влияя на растворимость органического компонента золь-гель системы. Например, в случае синтеза гибрида в системе полипропилен (который совершенно нерастворим в воде)—кремнезем. Рис. 7 наглядно демонстрирует образо-

Таблица 4

Физико-химические характеристики двух композитов с дендримерами 2-й (VIII) и 3-й генерации (IX) (содержание дендримеров 7.5 мас. %) и стандартного кремнегеля (X)

Номер образца	Характеристики			
	SiO ₂ , мас. %	$d_{\text{клас}}$, г·см ⁻³	$W_{\text{откр}}$, %	твёрдость, кг·мм ⁻²
VIII	70	1.36	29.5	53.5
IX	68	0.95	52.5	12.0
X	77	1.20	34.0	23.0

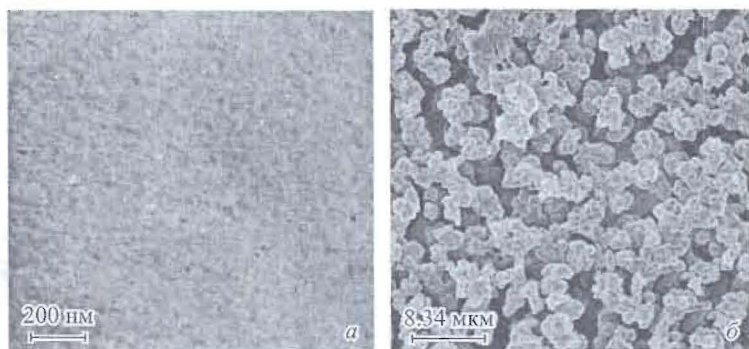


Рис. 8. Электронные микрофотографии органо-неорганических гибридов в системе дендримеры второй (*а*) и третьей (*б*) генерации—кремнезем (содержание дендримеров 7.5 %).

вание указанного гибрида: частицы полипропилена ($0.5 \div 2$ мкм) равномерно распределены в матрице SiO_2 и достаточно однородны по размерам.

Интересным является исследование возможности образования гибридов между кремнеземом и органическими молекулами сферической формы, размер которых можно легко и точно варьировать при переходе от одного соединения к другому. Для этой цели наиболее удобными объектами исследований являются дендримеры [33]. Дендримеры представляют собой сферически симметричные органические молекулы с фиксированным диаметром. Их можно рассматривать как сферические наночастицы с заданным размером. В случае, когда размеры молекул дендримеров оказываются комплементарными размеру пор кремнегеля (табл. 4, образец VIII), образующийся композит обладает плотной и однородной структурой (рис. 8, *а*), а также характеризуется более высокими плотностью и твердостью и меньшей пористостью по сравнению с чистым гелем X (табл. 4). Напротив, в случае несоответствия размеров пор кремнегеля и молекул дендримеров, физико-химические свойства полученных структур заметно ухудшаются (табл. 2, образец IX), а образующаяся структура оказывается рыхлой и каналообразной (рис. 8, *б*).

Данные термоанализа образцов VIII, IX и X (рис. 9) показывают, насколько эффективнее удерживаются молекулы дендримеров в ксерогеле, размер пор которого комплементарен размеру молекул дендримера (кривая *а*). Экзотермический пик кривой ДТА в случае композита VIII сильно смещен (на 200°C) в сторону высоких температур по сравнению с гибридом IX и гелем X и в отличие от них имеет ярко выраженный характер.

Заключение. В зависимости от природы исходных органических компонентов предложен ряд новых растворителей и катализаторов золь-гель процесса, позволяющих синтезировать органо-неорганические гибриды с однородной структурой.

Показано, что химическое связывание органических комплексов переходных металлов и лантаноидов с кремнеземной матрицей позволяет

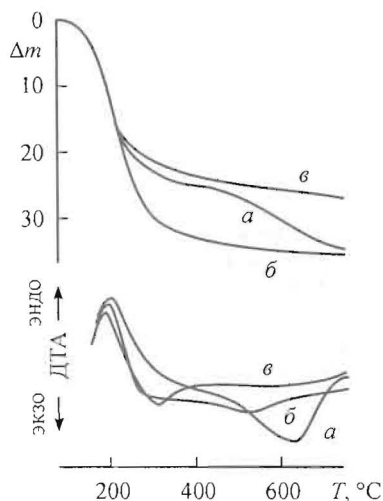


Рис. 9. Кривые ТГ и ДТА двух композитов с дендримерами второй (*а*) и третьей (*б*) генерации (содержание дендримеров 7.5 %) и геля (*в*).

гомогенно, вплоть до молекулярного уровня, распределить органический компонент (независимо от его полярности) в объеме получаемого материала. Это делает перспективным использование подобных нанокомпозитов для получения биоактивных, нелинейно-оптических, фоточувствительных, люминесцентных материалов, сорбентов, катализаторов и устройств для записи и хранения информации.

Впервые синтезировано оптическое кварцевое стекло в системе фосфаты лантаноидов— SiO_2 в виде нанокомпозита, компоненты которого химически связаны между собой еще на стадии гелеобразования. Подобное связывание компонентов системы обеспечивает равномерное распределение РЗЭ в матрице получаемого кварцевого стекла. Размер кластера РЗЭ при этом как минимум в 10 раз меньше, чем в случае стандартного кварцевого стекла, допированного неорганическими солями РЗЭ. Это позволяет существенно подавить концентрационное тушение люминесценции РЗЭ и улучшить функциональные свойства синтезируемого материала.

Таким образом, проведенные нами в последние годы исследования позволили впервые обосновать и разработать ряд новых методов получения наногибридов, обладающих фотофизическими, электрохимическими и другими технически ценными свойствами.

Авторы благодарят Российский и Белорусский фонды фундаментальных исследований за финансовую поддержку данной работы (грант № 08-03-90022-Бел_а).

Список литературы

1. *Сергеев Г. Б.* Нанохимия. М.: МГУ, 2003. 288 с.
2. *Пул Ч., Оуэнс Ф.* Мир наноматериалов и нанотехнологий. М.: Техносфера, 2005. 336 с.
3. *Коротков Э. И., Маслов А. В., Пивоваров Л. Н.* Формирование нанотрубок состава $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ в гидротермальных условиях // Физ. и хим. стекла. 2004. Т. 30. № 1. С. 72—78.
4. *Henini M.* Quantum dot nanostructures // Mater. Today. 2002. N 6. P. 48.
5. *Валиев Р. З., Александров Н. В.* Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 398 с.
6. *Brinker C. J., Scherer G. W.* Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing. San-Diego: Acad. Press, 1990. 908 p.
7. *Sakka S.* Handbook of sol-gel science and technology. N. Y.: Kluwer Acad. Publ., 2005. V. I—III (V. I — 680 p., V. II — 498 p., V. III — 792 p.).
8. *Sakka S.* The current state of sol-gel technology // J. Sol-Gel Sci. Techn. 1994. V. 3. N 1. P. 69—81.
9. *Петровский Г. Т., Шашкин В. С., Яхкин А. К.* Основные направления золь-гель синтеза стеклообразных материалов для оптики из коллоидных форм кремнезема // Физ. и хим. стекла. 1997. Т. 23. № 1. С. 43—54.
10. *Евстропьев С. К., Климова А. В., Мазурина Е. К. и др.* Свойства стеклообразных материалов, полученных на основе кремнезоль-гель // Физ. и хим. стекла. 1994. Т. 20. № 2. С. 253—260.
11. *Ishida H., Cumar G., Pohl E. R., Osterholtz F. D.* Molecular characterization of composite interface. N. Y.: Plenum, 1985. 157 p.
12. *Aelion R., Loebel A., Eirich F.* Hydrolysis of ethyl silicate // J. Amer. Chem. Soc. 1950. V. 72. P. 5705—5712.
13. *Artaki I., Bradley M., Zerda T. W., Jonas J.* NMR and Raman study of the hydrolysis reaction in sol-gel processes // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. N 12. P. 4399—4404.
14. *Kirkbir F., Murate H., Meyers D., Chaudhuri R., Sarkar A.* Parametric study of strength of silica gels // J. Non-Cryst. Solids. 1994. V. 178. P. 284—292.
15. *Chen K. C., Tsuchiya T., Mackenzie J. D.* Sol-gel processing of silica // J. Non-Cryst. Solids. 1986. V. 81. P. 227—237.
16. *Curran M. D., Stiegman A. E.* Morphology and pore structure of silica xerogels made at low pH // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 249. P. 62—68.
17. *Kolby M. W., Osaka A., Mackenzie J. D.* Temperature dependence of the gelation of silicon alkoxides // J. Non-Cryst. Solids. 1988. V. 99. P. 129—139.
18. *Pope E. J. A., Mackenzie J. D.* Sol-gel processing of silica. The role of the catalyst // J. Non-Cryst. Solids. 1986. V. 87. P. 185—198.
19. *Huang W. L., Liang K. M., Gu S. R.* Effect of HCl in a two-step sol-gel process using TEOS // J. Non-Cryst. Solids. 1999. V. 258. P. 234—238.
20. *Kaufman V. R., Avnir D.* Water consumption during the early stages of the sol-gel tetramethylorthosilicate polymerization as probed by excited state proton transfer // J. Non-Cryst. Solids. 1988. V. 99. P. 379—386.
21. *Химич Н. Н., Столяр С. В.* Влияние кислотности среды на процесс образования монолитного кремнезоль-гель из тетраметоксисилана золь-гель методом // ЖПХ. 1998. Т. 71. № 10. С. 1590—1595.