

УДК 546.57:546.56:546.74:546.87:66.094.1

Получение металлических нанопорошков восстановлением в органических жидкостях

Н. З. ЛЯХОВ, Ю. М. ЮХИН, Р. К. ТУХТАЕВ, К. В. МИЩЕНКО, А. И. ТИТКОВ, О. А. ЛОГУТЕНКО

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)**E-mail: lyakhov@solid.nsc.ru*

Аннотация

Методами химического, рентгенофазового, дифференциально-термогравиметрического анализа и электронной микроскопии исследованы продукты, образующиеся при восстановлении карбоксилатов серебра, меди, никеля и висмута при нагревании в среде высококипящей органической жидкости. Показано, что путем восстановления карбоксилатов данных металлов этиленгликолем и бензиловым спиртом можно получать порошки серебра, меди, никеля, висмута и сплавов данных металлов субмикронного размера. Исследованы структурно-морфологические особенности полученных порошков, а также влияние на эти параметры длины метиленовой цепи исходного карбоксилата, его морфологии и процесса допирования катионами других металлов.

Ключевые слова: нанопорошки серебра, меди, никеля и висмута, карбоксилаты данных металлов, этиленгликоль, бензиловый спирт, восстановление

ВВЕДЕНИЕ

Разработка методов получения различных веществ в нанодисперсном состоянии является одной из важнейших задач современного материаловедения. Это обусловлено возможностью создания на их основе материалов и изделий нового поколения с выдающимися потребительскими свойствами. В последнее время наноматериалы на основе наночастиц серебра, меди, никеля и висмута служат объектом интенсивных исследований, так как их оптические и физико-химические свойства существенно отличаются от свойств материалов на основе массивных частиц [1, 2]. Благодаря этому их можно широко применять в электронике, химическом катализе и медицине.

Один из способов получения металлов субмикронного размера – метод восстановления их органических или неорганических солей в среде высококипящей органической жидкости. Обычно в таких процессах в качестве восстановительной среды используются алифатические полиолы – глицерин, этиленгли-

коль, три- и тетраэтиленгликоли [3–6]. Следует отметить, что сам полиол (высокомолекулярный спирт) действует не только как восстановитель для получения наночастиц металлов, но и как стабилизатор, ограничивающий рост частиц и препятствующий их агрегации. Наряду с высокомолекулярными спиртами для этих целей может быть использован бензиловый спирт (одноатомный ароматический спирт) с температурой кипения 205 °С, обладающий высоким восстановительным потенциалом. На наш взгляд, при синтезе наночастиц металлов в качестве исходного соединения целесообразно использовать соли карбоновых кислот, которые также являются стабилизаторами. Получаемые при этом металлические нанопорошки должны хорошо сочетаться с органическими соединениями различной природы, что откроет возможности для создания качественных полимерных композиционных материалов.

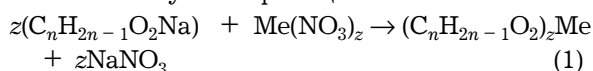
Настоящая работа посвящена получению наночастиц серебра, меди, никеля и висмута, а также сплавов на их основе восстанов-

лением карбоксилатов данных металлов этиленгликолем и бензиловым спиртом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали нитраты серебра, меди, никеля, висмута и натрий гидроксид квалификации “х. ч.”, масляную, капроновую и каприловую кислоты квалификации “ч.”, стеариновую и муравьиную кислоты, этиленгликоль и бензиловый спирт квалификации “ч. д. а.”, этиловый спирт медицинский (95 %). Растворы готовили с использованием дистиллированной воды.

Синтез карбоксилатов металлов проводили путем обменной реакции между натриевой солью соответствующей кислоты и водным раствором нитрата серебра, меди, никеля или висмута по реакции



где $z = 1$ для серебра, $z = 2$ для меди и никеля, $z = 3$ для висмута.

Восстановление порошков карбоксилатов металлов осуществляли при температуре процесса 100–205 °С в зависимости от природы восстанавливаемого металла и природы растворителя, при массовом отношении жидкость/твердое, равном (3–10) : 1. Смесь нагревали при перемешивании до предварительно выбранной температуры и выдерживали в этих условиях до завершения процесса восстановления. Полученный порошок отделяли от растворителя, промывали этиловым спиртом и сушили на воздухе. Время, необходимое для полного восстановления конкретного соединения, определяли экспериментально на основании рентгенофазового и химического анализа полученных продуктов. В качестве объектов исследования в работе использовали карбоксилаты (формиаты, каприлаты и стеараты) серебра, никеля, меди и висмута.

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов осаждения проводили с помощью дифрактометра Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение, скорость вращения счетчика 0.1 град/мин). Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили с использованием электронных микроскопов JEM-2010 и JEM-2000 FXII (JEOL,

Япония) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Исследование образцов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводили с применением сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM 1000 и Hitachi 3400 N (Hitachi Ltd., Япония).

Содержание серебра, меди, никеля и висмута в растворах и твердых продуктах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Spektra AA 280 FS (Varian, Австралия) либо потенциометрическим титрованием, в зависимости от количества. Твердые продукты перед определением предварительно обрабатывали раствором азотной кислоты с концентрацией 6 моль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Восстановление соединений серебра

Установлено что бутират, капронат, каприлат и стеарат серебра представляют собой игольчатые кристаллы длиной 5–30, 3–15, 1–5 и 0.5–2 мкм соответственно. При растворении каприлата серебра в каприловой кислоте и органических растворителях концентрация серебра в полученных растворах при (23±2) и (100±2) °С составляет соответственно, г/л: 0.04 и 0.30 (каприловая кислота); 1.31 и 4.00 (бензиловый спирт); 0.16 и 0.58 (этиленгликоль); 0.08 и 0.34 (глицерин); 0.008 и 0.018 (октиловый спирт); 0.011 и 0.016 (октан); 0.007 и 0.007 (толуол). При этом в случае этиленгликоля, октилового спирта и глицерина при нагревании раствора до 100 °С имеет место частичное восстановление серебра.

Согласно рентгенографическим данным, размер частиц серебра, полученных термическим разложением на воздухе бутирата, капроната, каприлата и стеарата серебра, составляет порядка 40–80 нм, но они связаны в прочные не диспергируемые в органических растворителях агломераты размером 10–60 мкм. С целью получения наночастиц серебра в виде отдельных частиц рассмотрен вариант восстановления карбоксилатов серебра в этиленгликоле. По данным ПЭМ порошков металлического серебра, полученных в результате восстановления бутирата, капроната, каприлата и стеарата серебра этиленгликолем,

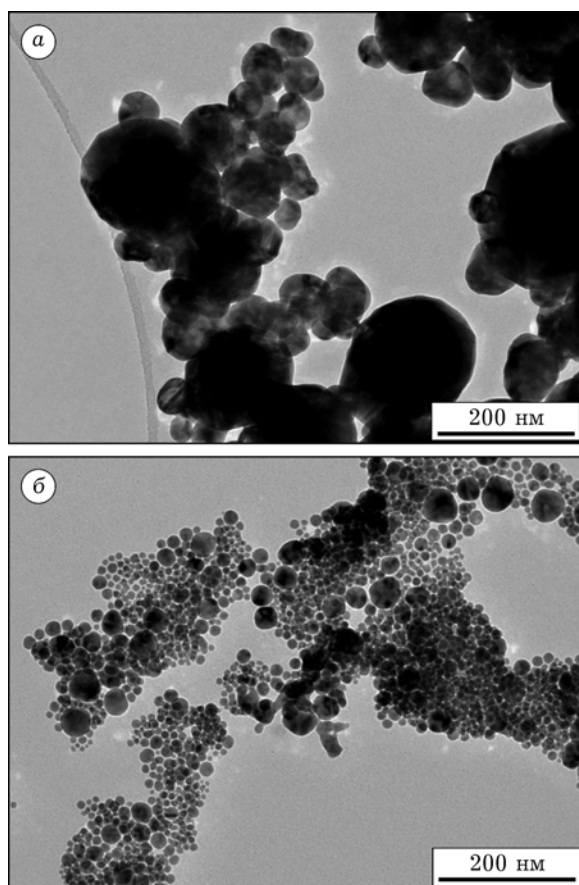


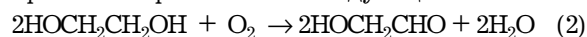
Рис. 1. Электронные микрофотографии порошков металлического серебра, полученных в результате восстановления бутирата (а) и стеарата (б) серебра в этиленгликоле.

форма частиц близка к сферической. Проведенный расчет распределения частиц по размерам показывает, что в случае восстановления бутирата серебра диаметр основного массива наночастиц серебра варьирует в пределах 25–100 нм со средним размером 73 нм (рис. 1, а); в случае капроната – 20–80 нм при среднем размере 48 нм, каприлата – 10–50 нм со средним размером 32 нм и стеарата – 5–30 нм, со средним размером 16 нм (см. рис. 1, б). По данным РФА, серебро, полученное восстановлением его соединений этиленгликолем или бензиловым спиртом, находится в металлическом виде: пиков, соответствующих оксидной фазе, не обнаружено.

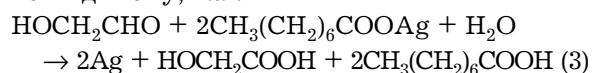
Анализ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образцов серебра, полученных восстановлением каприлата серебра этиленгликолем, также свидетельствует о том, что серебро на поверхности исследован-

ных образцов находится исключительно в металлическом состоянии, а серебряные частицы покрыты органической пленкой. Как следует из данных термического анализа, содержание органических примесей в частицах серебра не превышает 1 % и они могут быть удалены нагреванием при температуре порядка 250 °С.

Из данных [7, 8] следует, что восстановление ионов серебра в случае этиленгликоля обусловлено, главным образом, присутствием глицальдегида, образующегося в результате окисления этиленгликоля кислородом воздуха при его нагревании по следующей схеме:



Тогда реакцию восстановления серебра, например каприлата, можно представить, по-видимому, как



Образование каприловой кислоты при восстановлении каприлата серебра этиленгликолем подтверждается тем, что в результате добавления к органической фазе водных растворов соединений серебра или висмута осаждаются каприлаты данных металлов, о чем свидетельствуют данные РФА полученных соединений. Таким образом, образующаяся в ходе восстановления каприловая кислота может быть использована для синтеза исходных соединений.

Следует также отметить, что полученные при восстановлении каприлата серебра наночастицы серебра хорошо диспергируются в органических растворителях. Благодаря этому их можно использовать для создания стабильных коллоидных систем на основе серебра с различными областями применения, например, для производства электропроводящих чернил, клеев и паст на основе органических растворителей или связующих.

Восстановление соединений никеля

Проведенные исследования по восстановлению формиата никеля состава $\text{Ni}(\text{НСОО})_2 \cdot 2\text{Н}_2\text{О}$ в среде бензилового спирта показывают, что по мере нагревания суспензии в интервале температур 150–170 °С происходит дегидратация соли. Образование никеля, заметное по

потемнению суспензии, начинается через несколько минут после достижения температуры кипения (205 °С). Полное превращение формиата никеля в металл происходит примерно через 3 ч после начала кипения. Никель образуется в виде объемного, слабоагрегированного порошка, содержание примесей в котором (включая кислород) не превышает 0.2 %. Однако неясно, в какой мере образование никеля связано с восстановлением формиата бензиловым спиртом. Дело в том, что формиат никеля термически неустойчив, и при нагревании в инертной газовой атмосфере или в вакууме он разлагается с образованием металлического никеля. При этом никель формируется в виде чрезвычайно мелких (размером до 1–2 нм) пирофорных частиц [9–12]. Процесс носит топохимический характер и идет через образование и рост зародышей металлической фазы в матрице исходных кристаллов [11].

Из термограммы разложения формиата никеля в изотермических условиях в атмосфере гелия следует, что нагрев на протяжении 3 ч при температуре 180 °С приводит лишь к удалению кристаллизационной воды, а заметного разложения формиата не происходит. Однако при 200 °С формиат полностью разлагается до металлического никеля через 130 мин после начала нагрева. Хотя разложение формиата под слоем жидкости идет значительно медленнее, чем в газовой атмосфере [9], можно предположить, что при кипячении в бензиловом спирте реализуются два параллельно протекающих процесса. В одном из них (термическое разложение) восстановителем иона никеля служит анион муравьиной кислоты, а в другом – молекулы бензилового спирта. Бензиловый спирт при этом окисляется до бензальдегида, который имеет температуру кипения 176 °С и испаряется по мере образования. Конденсат, полученный пропусканием через холодильник паров, выделяющихся из реакционного сосуда, проанализирован методом жидкостной хроматографии. Судя по содержанию в нем бензальдегида, по крайней мере 45 % никеля образуется в результате восстановления формиата бензиловым спиртом. В результате проведенных исследований разработан способ получения субмикронного порошка никеля

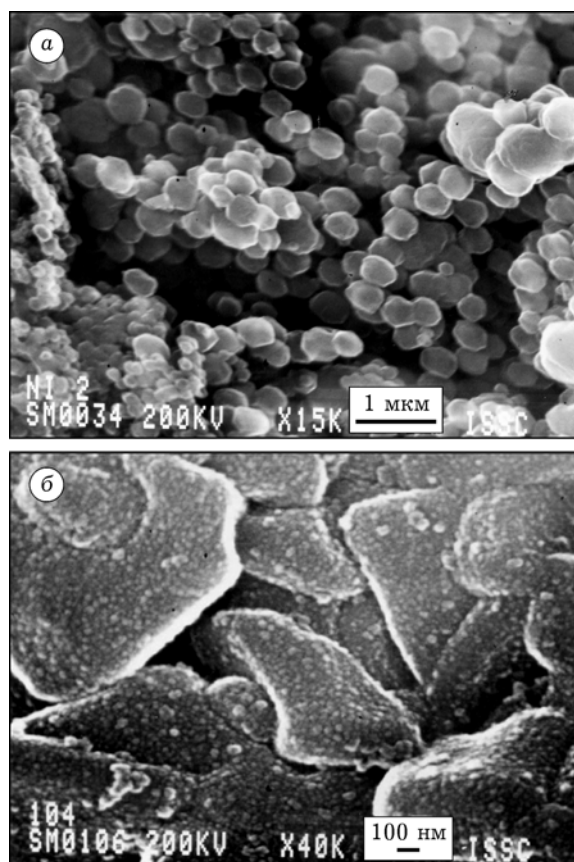


Рис. 2. Электронные микрофотографии частиц никеля, полученных восстановлением формиата никеля в бензиловом спирте (а) и на начальной стадии восстановления (б).

путем термического разложения формиата никеля в среде бензилового спирта при температуре 195–205 °С [13].

Следует отметить, что участие бензилового спирта в процессе восстановления формиата никеля оказывает сильное влияние, в первую очередь, на размерные характеристики получаемого порошка. Средний диаметр частиц возрастает в десятки раз по сравнению с термическим разложением в инертной газовой атмосфере и достигает 500 нм (рис. 2, а). Но в целом, процесс восстановления в бензиловом спирте сохраняет особенности, характерные для термического разложения сухой соли: наличие индукционного периода, образование и рост зародышей металлической фазы (см. рис. 2, б).

Это обстоятельство открывает принципиальную возможность воздействия на конечный размер частиц никеля путем изменения скорости образования и роста зародышей. Для

реализации этой идеи использован известный в химии твердого тела прием, основанный на допировании формиата никеля катионами других металлов. В качестве таких допантов исследованы катионы серебра, меди и висмута. Введение допирующих катионов в кристаллическую решетку формиата никеля осуществлялось методом соосаждения смеси нитратов никеля и соответствующего металла формиатом натрия.

Процесс восстановления в бензиловом спирте оказался чувствителен к введению ионов серебра в решетку формиата никеля. При этом уменьшается длительность индукционного периода и более чем в три раза сокращается время полного восстановления никеля. Однако важный эффект состоит в том, что в результате допирования ионами серебра получается более мелкий порошок никеля. При введении 0.1 мол. % серебра средний размер частиц уменьшается до 50 нм. Допирование формиата никеля ионами меди в такой же концентрации на скорость восстановления влияет незначительно, однако размер и форма частиц существенно изменяются. Частицы становятся плоскими и имеют форму гексагональных пластин размером от 100 до 500 нм. Допирование висмутом не влияет на форму частиц, они остаются преимущественно сферическими, но средний размер их заметно уменьшается и составляет 100–200 нм.

В отличие от формиата никеля, нерастворимого в бензиловом спирте, а взаимодействующего с ним в твердом состоянии, каприлат и стеарат никеля практически полностью растворяются при нагревании и массовом соотношении соль/бензиловый спирт, равном 1 : 5 и выше. Так, при растворении каприлата никеля в каприловой кислоте и органических растворителях при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ концентрация никеля в полученных растворах составляет, г/л: 61.3 (каприловая кислота), 53.5 (толуол), 15.6 (бензиловый спирт), 14.8 (октан), 1.36 (этиленгликоль), 1.32 (этиловый спирт). При температуре 205°C каприлат и стеарат никеля термически устойчивы, поэтому никель образуется только в результате восстановления их бензиловым спиртом. Восстановление начинается одновременно с закипанием раствора, и уже через 7–10 мин образуется объемный осадок, содер-

жащий никель (в виде порошка) и крупные, размером до нескольких миллиметров агломераты (в виде тонкой фольги). Заканчивается восстановление примерно через 1 ч после начала кипения. С изменением длины углеродной цепи, при переходе от формиата к стеарату изменяется средний размер и морфология частиц никеля. В случае каприлата это преимущественно сферические частицы размером порядка 200 нм, а при восстановлении стеарата формируются игольчатые частицы толщиной 100–150 нм и длиной до 500–600 нм и пластинки размером до 500 нм.

Следует отметить, что получаемые в результате восстановления карбоксилатов субмикронные порошки никеля могут быть использованы в электронной промышленности для производства многослойных конденсаторов и для изготовления фильтрующих элементов.

Восстановление соединений меди

При восстановлении формиата меди состава $\text{Cu}(\text{HCOO})_2$ в бензиловом спирте при температуре 190°C в течение 10 мин формиат меди восстанавливается до оксида меди (I) Cu_2O , дальнейшее восстановление которого до металла идет крайне медленно. Увеличение температуры до 200°C и времени выдержки до 3 ч оказались недостаточными для достижения полного восстановления. Таким образом, в случае формиата меди высокий восстановительный потенциал бензинового спирта приводит к негативному эффекту, изменяя направление процесса. Поэтому вместо реакции термического разложения, приводящей к получению металлической меди, реализуется реакция восстановления с образованием оксида меди (I).

Совсем иное поведение демонстрирует каприлат меди, который хорошо растворяется в органических растворителях. Так, при растворении каприлата меди в каприловой кислоте и органических растворителях при температуре $(80 \pm 2)^\circ\text{C}$ концентрация меди в полученных растворах составляет, г/л: 42.2 (каприловая кислота), 68.0 (толуол), 26.5 (бензиловый спирт), 18.6 (октан), 10.5 (60°C) (этиловый спирт), 1.1 (этиленгликоль), 0.95 (глицерин). Каприлат меди термически более ус-

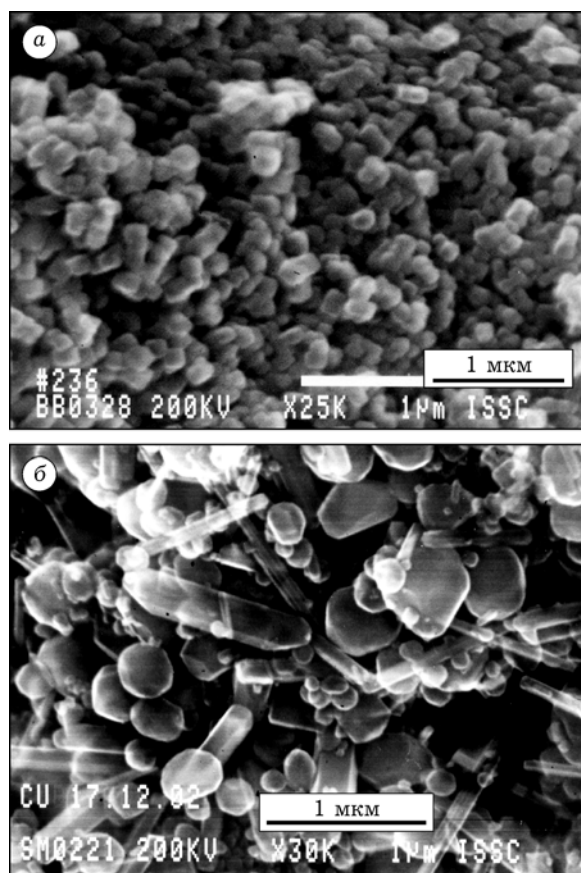


Рис. 3. Электронные микрофотографии продуктов восстановления каприлата меди бензиловым спиртом: а – частицы оксида меди (I), б – частицы меди.

тойчив, нежели формиат, поэтому доминирующим процессом здесь, по-видимому, является восстановление молекулами жидкости. В бензиловом спирте при температуре кипения (205 °С) каприлат тоже довольно быстро превращается в оксид меди (I) Cu_2O , а затем медленно, в течение 3 ч восстанавливается до металлической меди. Частицы Cu_2O имеют близкую к сферической форму и размер от 100 до 200 нм (рис. 3, а). Часть формирующихся при их дальнейшем восстановлении медных частиц сохраняет ту же форму и размеры, но при этом в продукте содержится значительное количество более крупных частиц и частиц с совершенно иной игольчатой формой (см. рис. 3, б). По-видимому, восстановление частиц Cu_2O в этом случае идет через их растворение и последующее осаждение в виде металлической меди. Добавление к бензиловому спирту каприлата серебра в количестве 0.1 мол. % по отношению к

каприлату меди на размер и форму частиц Cu_2O не влияет. При этом размер и форма получаемых при этом частиц меди совпадают с размером и формой частиц Cu_2O . Следовательно, в присутствии серебра процесс восстановления частиц Cu_2O может переходить в твердофазный режим.

При восстановлении карбоксилатов меди этиленгликолем с повышением температуры до 190 °С процесс проходит через стадию образования гликолята меди состава $\text{Cu}(\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{OH})_2$ с последующим его восстановлением до металла. Образующиеся при этом частицы меди имеют размер ~200 нм. При добавлении карбоксилатов меди в предварительно нагретый до 180 °С этиленгликоль и при перемешивании смеси в течение 30 мин размер образующихся частиц металлической меди равен 130, 70 и 38 нм в случае 2-этилгексанага, каприлата и стеарата соответственно.

Восстановление соединений висмута

В результате исследования процесса формирования мелкокристаллических порошков металлического висмута, полученных при термическом (150–205 °С) разложении его соединений различной природы в бензиловом спирте, установлено, что эффективность восстановления висмута до металла возрастает в ряду: оксохлорид < оксонитрат < оксокарбонат < оксид < оксогаллат < дитарtrat висмута. При этом конечной стадией термического разложения является образование частиц металлического висмута сферической формы с размером 0.1–1 мкм.

При термическом разложении оксида висмута бензиловым спиртом при 205 °С в течение 7 ч также образуются частицы сферической формы с размером 0.1–0.5 мкм, в то время как в случае его разложения в среде этиленгликоля при 190 °С в течение 4 ч образуются металлические частицы гексагональной формы размером порядка 0.5 мкм и толщиной 0.01–0.03 мкм (рис. 4, а). При взаимодействии оксида висмута с бензиловым спиртом в результате пропускания через холодильник паров, выделяющихся в ходе реакции, получен конденсат. Его анализ методом жидкостной хроматографии показал, что реакция

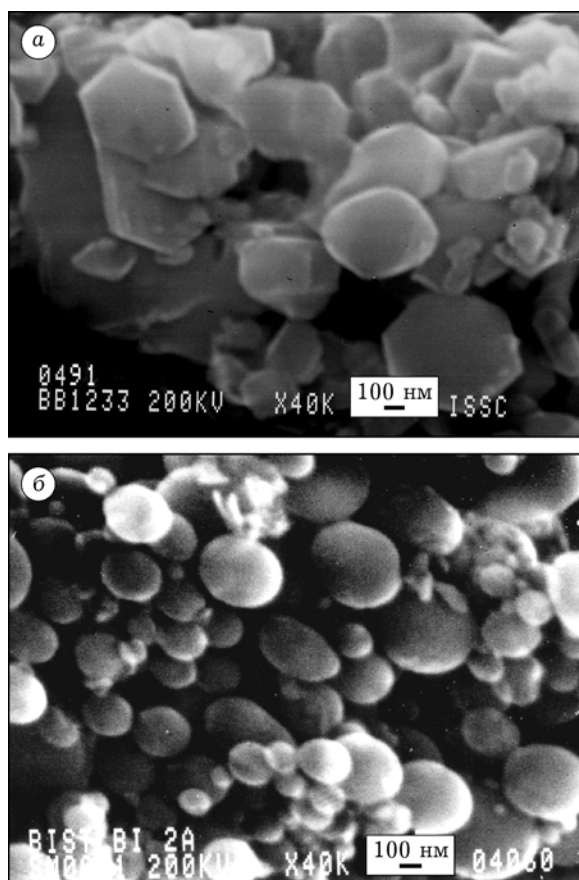
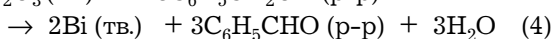


Рис. 4. Электронные микрофотографии продуктов восстановления оксида висмута в среде этиленгликоля при 190 °С в течение 4 ч (а) и стеарата висмута бензиловым спиртом (б).

восстановления протекает с образованием бензальдегида и может быть представлена в виде Bi_2O_3 (тв.) + $3\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ (р-р)



Проведенные исследования термического разложения монокарбоксилатов висмута с различной длиной метиленовой цепи бензиловым спиртом показывают, что продуктом разложения формиата, оксокаприлата и оксостеарата висмута является порошкообразный металлический висмут сферической формы с размером частиц 0.1–1 мкм. Электронные микрофотографии частиц металлического висмута, полученных в результате восстановления стеарата висмута в бензиловом спирте, приведены на рис. 4, б. Следует отметить, что при восстановлении карбоксилатов висмута этиленгликолем с повышением температуры до 190 °С процесс проходит че-

рез стадию образования гликолята висмута состава $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_3$ и последующее его восстановление до металла. Образующиеся при этом частицы висмута имеют размер 80–120 нм. При добавлении карбоксилатов висмута в предварительно нагретый до 180 °С этиленгликоль и при перемешивании смеси в течение 30 мин размер образующихся частиц металлического висмута составляет 80, 72 и 58 нм в случае оксоформиата, оксокаприлата и оксостеарата висмута соответственно.

В ходе проведенных исследований разработан способ получения порошкообразного висмута с размером частиц 0.03–3 мкм путем восстановления монокарбоксилатов висмута в присутствии бензилового спирта или этиленгликоля [14].

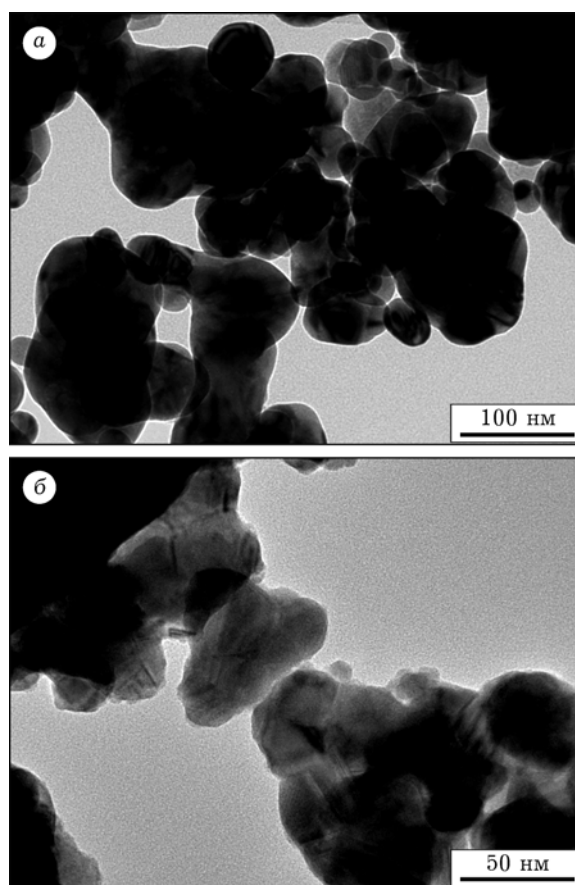
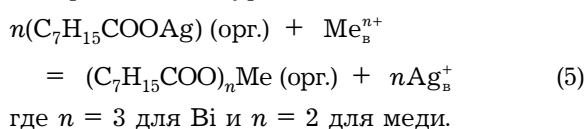


Рис. 5. Электронные микрофотографии сплавов серебра с медью (а) и серебра с висмутом (б), полученных при восстановлении смеси соответствующих каприлатов этиленгликолем.

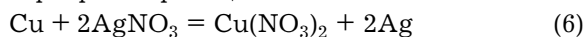
Получение сплавов серебра с медью или висмутом, висмута с медью

Для практического применения интерес представляют сплавы серебра с медью или висмутом, а также висмута с медью. Проведенные ранее исследования показали [15], что восстановление смеси стеаратов серебра и висмута перспективно для получения сплавов этих металлов субмикронного размера. В качестве исходной смеси карбоксилатов металлов может быть использована как их механическая смесь, так и соединения, полученные в результате реакции катионного обмена. Так, в системе твердый карбоксилат серебра – раствор нитрата висмута или меди реакция обмена в случае каприловой кислоты протекает по уравнению



Электронные микрофотографии сплавов серебра (70 %) и меди (30 %), а также серебра (80 %) и висмута (20 %), полученных при восстановлении этиленгликолем смеси соответствующих каприлатов при 170 °С, приведены на рис. 5.

Следует отметить, что нанопорошки меди, модифицированные серебром, могут быть получены в результате обработки порошкообразной меди раствором нитрата серебра в этиленгликоле в присутствии карбоновой кислоты. При этом удается осуществить эффективное электрохимическое восстановление серебра по реакции



Образующиеся в ходе реакции восстановления ионы меди взаимодействуют с карбоновой (каприловой) кислотой по реакции

$$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH} = (\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2\text{Cu} + 2\text{HNO}_3 \quad (7)$$

При этом в результате взаимодействия образуется карбоксилат меди, что препятствует окислению меди. В качестве карбоновой кислоты целесообразно использовать кислоты с длиной метиленовой цепи C_4 – C_{10} . Они эффективно взаимодействуют с ионами меди, образуя карбоксилаты, и при обычной тем-

пературе представляют собой жидкости, что позволяет эффективно отделять конечные продукты на стадии промывки органическими растворителями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован процесс термического разложения монокарбоксилатов никеля, меди, серебра, висмута в среде бензилового спирта или этиленгликоля. Показана возможность получения порошков данных металлов микронного и субмикронного размеров.

Показано, что восстановление смеси монокарбоксилатов данных металлов перспективно для получения сплавов металлов субмикронного размера.

Показана возможность получения порошкообразной меди, модифицированной серебром, в результате обработки меди раствором нитрата серебра в этиленгликоле в присутствии карбоновой кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 13-03-12157-офи_м).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. М: Физматлит, 2001. 224 с.
- 2 Khelbtsov N. G., Dykman L. A. // J. Quant. Spectr. Radiat. Transfer. 2010. Vol. 111, No. 1. P.1–35.
- 3 US Pat. No. 4539041, 1985.
- 4 Fiévert F., Lačier J. P., and Fiélarz M. // MRS Bull. 1989. Vol. 14, Iss. 12. P. 29–34.
- 5 Ducamp-Sañuesa C., Herrera-Urbina R., and Fiélarz M. // J. Solid State Chem. 1992. Vol. 100. P. 272–280.
- 6 Orel Z. C., Matijević E., and Goia D. V. // J. Mater. Res. 2003. Vol. 18, No. 4. P. 1017–1022.
- 7 Skrabalak S. E., Wiley B. J., Kim M., Formo E. V., Xia Y. // Nano Lett. 2008. Vol. 8. P. 2077–2081.
- 8 Панфилова Е. В., Хлебцов Б. Н., Буров А. М., Хлебцов Н. Г. // Коллоид журн. 2012. Т. 74, № 1. С. 104–114.
- 9 Баландин А. А., Григорян Е. С., Янышева З. С. // Журн. общей химии. 1940. Т. 10, № 11. С. 1031–1041.
- 10 Bircumshaw L. L., Edwards J. // J. Chem. Soc. 1950. P. 1800–1809.
- 11 Brown M. E., Delmon B., Galwey A. K., McGinn M. J. // J. Chim. Phys. 1978. Vol.75. P. 147–158.
- 12 Edwards A. B., Garner C. D., Roberts K. J. // J. Phys. Chem. (B). 1997. Vol. 101, No. 1. P. 20–26.
- 13 Пат. 2233770 РФ, 2004.
- 14 Пат. 2225282 РФ, 2002.
- 15 Бохонов Б. Б., Юхин Ю. М. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52, № 6. С. 993–998.