

## Получение неорганических композитов и керамики с использованием коллоидных растворов

*П.Г. Кудрявцев*

*Polymate Ltd*

*Израильский нанотехнологический научно-исследовательский центр, Израиль*

**Аннотация:** В настоящей работе представлен обзор использования коллоидных растворов при получении неорганических композитов и керамики. Золь-гель направление в технологии керамики и неорганических композитов, представляющее собой формование материалов из растворов с использованием золь-гель процессов получило интенсивное развитие в последние годы. Одним из основных видов сырья в этих процессах являются коллоидные растворы - золи оксидов различных металлов. Наиболее важными факторами, характеризующими совершенство процесса синтеза золь-гелей, служат: агрегативная устойчивость, максимально достигаемая концентрация, монодисперсность золя. В представленном обзоре рассмотрены методы получения золь-гелей оксидов металлов. Наиболее распространенными способами получения золь-гелей являются: диализ и электроанализ, ионный обмен, пептизация гелей, гидролиз, электролиз соединений металлов. Рассмотрено влияние различных факторов на устойчивость золь-гелей. Наиболее важными характеристиками золь-гелей, определяющими их поведение, являются: химический состав, размер частиц, их распределение по размерам, концентрация, значение pH, вязкость. На основе анализа различных литературных данных показаны возможности применения золь-гелей для получения неорганических композитов и керамики.

**Ключевые слова:** коллоидные растворы, золи оксидов металлов, устойчивость золь-гелей, неорганические композиты, керамика.

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из видов коллоидных растворов являются золи оксидов различных металлов. Они имеют большое значение при получении композиционных материалов. Наиболее распространенными в промышленности являются кремнезоли – коллоидные растворы оксида кремния. Также большое значение имеют и коллоидные растворы оксидов других металлов.

В последние годы получило интенсивное развитие направление в технологии керамики и неорганических композитов — формование материалов из растворов с использованием золь-гель процессов [1-3]. Сущность этих процессов заключается в применении золь-гелей — коллоидных растворов, соответствующих оксидов и оксигидратов металлов, обладающих

способностью в определенных условиях изменять свое агрегатное состояние, превращаясь из жидких систем в твердые. С точки зрения керамической технологии наибольший интерес представляют процессы получения золей наиболее тугоплавким оксидов металлов и в первую очередь оксидов алюминия и кремния. Методы синтеза таких растворов подробно описаны в наших предыдущих работах [4-8].

Наиболее важными факторами, характеризующими совершенство процесса синтеза золей, служат: агрегативная устойчивость, максимально достигаемая концентрация, монодисперсность золя.

Частицы коллоидных размеров могут иметь различную внутреннюю структуру, что существенно сказывается как на методах получения коллоидных растворов, так и на их свойствах. Существуют следующие три типа внутренней структуры первичных частиц коллоидных размеров.

I тип — суспензоиды (или необратимые коллоиды, лиофобные коллоиды). Так называют коллоидные растворы металлов, их оксидов, гидроксидов, сульфидов и других солей. Первичные частицы дисперсной фазы коллоидных растворов этих веществ по своей внутренней структуре не отличаются от структуры соответствующего компактного вещества и имеют молекулярную или ионную кристаллическую решетку, или могут являться аморфными образованиями. Суспензоиды — типичные гетерогенные высокодисперсные системы, свойства которых определяются очень сильно развитой межфазной поверхностью. От суспензий они отличаются более высокой дисперсностью и значительно меньшим размером частиц. Суспензоидами их назвали потому, что, как и суспензии, они не могут длительно существовать в отсутствие стабилизатора дисперсности. Необратимыми их называют потому, что осадки, остающиеся при выпаривании таких коллоидных растворов, не образуют вновь золя при контакте с дисперсионной средой. Леофобными (греч. "лиос" — жидкость, «фобио» — ненавижу) их назвали, предполагая, что особые свойства

коллоидных растворов этого типа обусловлены очень слабым взаимодействием дисперсной фазы и дисперсионной среды. Можно провести аналогию со слабыми взаимодействиями в ядерных силах. Однако, в отличие от них, эти слабые взаимодействия, действительно слабые по сравнению с кулоновскими силами, и являются разновидностью дисперсионных - Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Концентрация лиофобных золь обычно не велика. Вязкость таких золь обычно незначительно отличается от вязкости дисперсионной среды и хорошо подчиняется закону Эйнштейна.

Леофобные золи, как вообще дисперсные системы, находятся в промежуточном положении между миром молекул и крупных тел. Они могут быть получены двумя путями: методами диспергирования, т.е. измельчения крупных тел, и методами конденсации молекулярных - или ионных растворенных веществ. Измельчение путем дробления, помола, истирания дает сравнительно крупнодисперсные порошки. Более тонкого измельчения достигают с помощью специальных агрегатов, получивших название коллоидных мельниц, или применяя ультразвук и другие высокоэнергетические воздействия на вещество.

Метод конденсации назван по аналогии процесса перехода газообразного вещества в жидкое состояние. Он состоит в получении нерастворимых соединений путем различных химических реакций, например, реакций обмена, гидролиза, восстановления, окисления, присоединения. Проводя эти реакции в сильно разбавленных растворах и в присутствии небольшого избытка одного из компонентов, получают не осадки, а коллоидные растворы. К конденсационным методам относится также получение леофобных золь путем замены растворителя.

Чем выше дисперсность, тем больше свободная поверхностная энергия, тем больше склонность к самопроизвольному уменьшению дисперсности. Сравним состояние молекулы вещества золя, находящейся вблизи границы раздела твердо и жидкой фаз, с состоянием молекул, находящейся вдали от

---

этой границы, внутри частицы. Молекула внутри частицы окружена другими молекулами со всех сторон. Молекулу же, находящуюся на границе раздела фаз, молекулы вещества золя окружают только с одной стороны, со стороны же жидкой фазы аналогичных молекул почти нет. Притяжение, испытываемое молекулой со стороны своих соседей, в случае «внутренних» молекул взаимно уравнивается; для молекул, расположенных у поверхности, сложение всех сил дает равнодействующую, направленную внутрь частицы. Поэтому, для того чтобы перевести молекулу из внутренних слоев к поверхности, надо совершить работу против указанной равнодействующей силы. Иначе говоря, каждая молекула, находящаяся вблизи поверхности жидкости, обладает некоторым избытком потенциальной энергии по сравнению с молекулами, находящимися внутри частицы золя. Отсюда следует, что чем больше поверхность частицы, тем большее число молекул обладает этой избыточной потенциальной энергией. Следовательно, при увеличении поверхности данной твердой фазы (например, при дроблении или помоле) энергия твердой фазы увеличивается. Это — один из случаев изменения внутренней энергии тел. В этом случае внутренняя энергия тела пропорциональна размерам поверхности, и эту часть внутренней энергии тела называют поверхностной энергией. Вследствие стремления молекул уйти внутрь фазы частицы с ее поверхности, малые частицы стремятся принять такую форму, при которой их свободная поверхность имеет наименьшее возможное значение [9].

Поэтому для получения устойчивых, т.е. длительно сохраняющихся коллоидных растворов необходимо не только достигнуть заданной дисперсности, но и создать условия для ее стабилизации. Ввиду этого устойчивые дисперсные системы состоят не менее чем из трех компонентов: дисперсионной среды, дисперсной фазы и третьего компонента — стабилизатора дисперсной системы.

Стабилизатор может иметь как ионную, так и молекулярную, часто высокомолекулярную, природу. Ионная стабилизация зелей лиофобных коллоидов связана с присутствием малых концентраций электролитов, создающих ионные пограничные слои между дисперсной фазой и дисперсионной средой.

Высокомолекулярные соединения (белки, полипептиды, полимерные спирты, полиэфиры и другие), добавляемые для стабилизации дисперсных систем, называют защитными коллоидами. Они адсорбируются на границе раздела фаз, и образуют в поверхностном слое сетчатые и гелеобразные структуры. Эти структуры выполняют функцию структурно-механического барьера, который препятствует объединению частиц дисперсной фазы. Структурно-механическая стабилизация имеет решающее значение для стабилизации концентрированных суспензий.

II тип — ассоциативные, или мицеллярные, коллоиды. Их называют также полукolloидами. Коллоидные дисперсные частицы этого типа возникают при достаточной концентрации дифильных молекул низкомолекулярных веществ путем их ассоциации в агрегаты молекул, супрамолекулярные образования — мицеллы — сферической или пластинчатой формы. Примеры таких образований и представлены на рисунке 1.

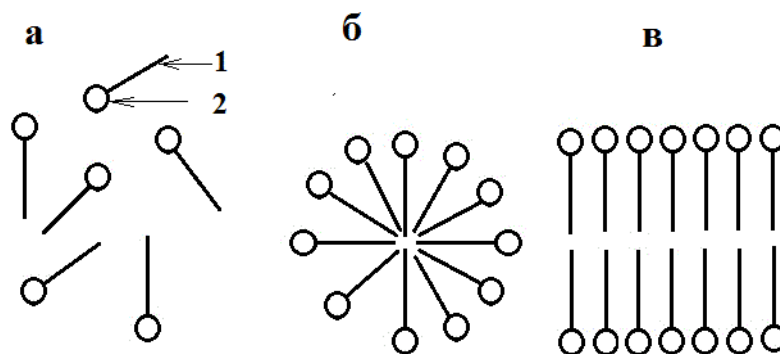


Рисунок 1. Растворы мицеллярных коллоидов; молекулярный раствор (а), коллоидные растворы со сферическими (б) и пластинчатыми (в) мицеллами. Дифильная молекула: 1 — углеводородный радикал; 2 — полярная группа.

Мицеллы представляют собой скопления правильно расположенных молекул, удерживаемых преимущественно дисперсионными силами.

Образование мицелл характерно для водных растворов моющих веществ — щелочных солей высших жирных кислот, карбоксилатов переходных металлов и некоторых органических красителей с большими молекулами. А также они широко используются при получении неорганических золь в неводных средах, а также используются как нанореакторы при получении соответствующих наночастиц [10,11].

III тип — молекулярные коллоиды. Их называют также обратимыми или лиофильными (от греч. "филио" - люблю) коллоидами. К ним относятся природные и синтетические высокомолекулярные вещества с молекулярной массой от десяти тысяч до нескольких миллионов. Молекулы этих веществ имеют размеры коллоидных частиц, поэтому их называют макромолекулами. При получении неорганических композитов, находят применение различные металлоорганические полимеры [12,13].

Разбавленные растворы высокомолекулярных соединений являются истинными, гомогенными растворами, которые, до определенной концентрации подчиняются общим законам разбавленных растворов. Растворы высокомолекулярных соединений могут быть приготовлены также с высоким содержанием полимера, вплоть до концентрации более 10 масс. %. Для получения молекулярных коллоидных растворов достаточно привести сухое вещество в контакт с подходящим растворителем. Неполярные макромолекулы растворяются в углеводородах, а полярные макромолекулы — в полярных растворителях. Вещества этого типа называли обратимыми коллоидами потому, что после выпаривания их растворов и добавления новой порции растворителя сухой остаток вновь переходит в раствор.

Растворение макромолекулярных коллоидов проходит через стадию набухания, являющуюся характерной качественной особенностью веществ

---

этого типа. При набухании молекулы растворителя проникают в твердый полимер и раздвигают макромолекулы. Из-за своего большого размера, они медленно диффундируют в раствор, что внешне проявляется в увеличении объема полимера. Набухание может быть неограниченным, когда конечным его результатом является переход всего полимера в раствор, и ограниченным, если набухание не доходит до полного растворения полимера. Ограниченно набухают обычно полимеры с особой «трехмерной» структурой, которая отличается тем, что атомы всего вещества соединены ковалентными связями. Химическая модификация полимеров путем «сшивания» их макромолекул с целью уменьшения набухания полимера является важной стадией в производстве многих материалов (дубление сыромятной кожи, вулканизация каучука при превращении его в резину).

Растворы высокомолекулярных соединений имеют значительную вязкость, которая быстро возрастает с увеличением концентрации растворов. Повышение концентрации макромолекулярных растворов, добавки определенных веществ, понижающих растворимость полимера, а часто и понижение температуры, приводят к гелированию. Гелирование представляет собой превращение вязкого, но при этом текучего раствора в сохраняющий форму твердообразный студень. Растворы полимеров с сильно вытянутыми макромолекулами гелируют при небольшой концентрации раствора. Высушенные студни способны вновь набухать, что является их существенным отличием от гелей.

Гелирование является важной стадией получения волокнистых материалов из растворов полимеров. Свойства растворов высокомолекулярных соединений с повышением их концентрации все больше и больше отличаются от свойств растворов низкомолекулярных соединений. Это происходит в результате взаимодействия друг с другом отдельных макромолекул, приводящего к образованию надмолекулярных

---



структур, оказывающих большое влияние на качества изделий (волокон, пластмасс) из полимеров.

## 1. Методы получения золей оксидов металлов

Классическими способами получения золей оксидов металлов являются диализ и электродиализ, ионный обмен, пептизация гелей, гидролиз, электролиз соответствующих соединений металлов.

Самым распространённым способом получения гидрозолей, в частности, оксидов кремния и циркония, в настоящее время является метод ионного обмена. Ионообменный метод отличается простотой, отсутствием необходимости предварительной очистки сырья, возможностью получения достаточно концентрированных золей, содержащих небольшое количество электролитных примесей. Ионообменному способу получения золей кремнезема посвящено много работ [14-18]. В работе [17] дана стандартная методика получения кремнезоля. Эта методика обеспечивает наиболее воспроизводимые свойства сорбентов, которые являются одними из конечных продуктов использования кремнезоля. Золевый, полученный по данной методике, отличается тем, что в нем отсутствуют посторонние электролиты, и его можно стабилизировать щелочами. В работе [18] предложено проводить подщелачивание получаемого ионообменным способом золя, специально приготовленным щелочным золем, что позволяет избежать повышенного содержания щелочного металла. Существует несколько вариантов метода получения золя кремневой кислоты ионным обменом [15,16]. Раствор силиката натрия пропускают через неподвижный слой катионита сверху или снизу, последний вариант позволяет лучше использовать ионообменную смолу. Ионообменную смолу можно добавлять в раствор силиката натрия, используя обычный реактор с мешалкой, или их вместе подавать в реакционную среду, где поддерживается необходимое постоянное значение pH [14]. В последнем случае можно одновременно



вести выращивание частиц.

Исследования по ионообменному получению золь гидратированных оксидов алюминия и железа были начаты Бэрдом, который, пользуясь слабоосновными анионитами, получал золи основных солей, содержащие  $<1\%$   $Me_2O_3$ . С помощью сильноосновных анионитов в гидроксильной и карбонатной формах, были получены золи гидратированных оксидов железа и алюминия, почти свободные от исходного аниона.

Возможно также получение золя  $Al(OH)_3$  из  $AlCl_3$  с помощью жидкого анионита сильноосновного типа, экстрагирующего  $HCl$ . Золи оксидов  $Ti$ ,  $Zr$ ,  $Hf$  могут быть получены пропусканием  $0,05 \div 1$  М растворов основных солей через колонку со среднеосновным аммонитом, например, Амберлитом IR-45 [19]. Недостатками метода ионного обмена являются: длительность процесса регенерации ионообменной смолы; большой расход кислоты для регенерации ионообменника; периодичность процесса; наличие отходов, представляющих собой разбавленные кислые растворы солей щелочных металлов; возможность образования гелей в ионообменных колонках.

Электродиализный метод выгодно отличается тем, что процесс можно вести непрерывно, получая концентрированные, практически чистые золи [20-22]. При успешной реализации метода отпадает необходимость в проведении регенерации и обезвреживании сточных вод. Однако использование этого метода находится в нашей стране на стадии научно-исследовательских и опытных разработок. Кроме того, метод электродиализа не получил пока широкого распространения вследствие жестких требований, предъявленных к золю в отношении содержания щелочных металлов и контроля размера частиц в получаемом золе. Подобный метод получения золь кремневой кислоты электродиализом был разработан авторами работ [15,16].

В [23] предложен способ получения золь элементов кремния, алюминия, сурьмы, хрома, марганца и олова, из щелочных растворов,

включающий электродиализный перенос катионов щелочных металлов, содержащихся в водном растворе соли, при тщательном и непрерывном регулировании pH раствора.

Учитывая недостатки вышеприведённых методов, был разработан метод, представляющий из себя совмещение ионного обмена и электродиализа для регенерации смолы. Эти процессы идут одновременно, что позволяет однажды загруженную смолу использовать для непрерывного получения раствора кремневых кислот. Продуктом регенерации является раствор щелочи, который может быть использован в этом же производстве. В [24] подробно описан этот метод для получения золь SiO<sub>2</sub> и ZrO<sub>2</sub>.

Возможно совмещение методов ионного обмена и электродиализа. При совмещении ионного обмена с электродиализом протекают следующие процессы:

1. Ионный обмен;
2. Миграция ионов H<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup> или OH<sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup> в ионообменной смоле под действием электрического поля, приводящая к ее регенерации;
3. Электродиализ исходных растворов.

Процесс ионного обмена в слое ионита при наложении постоянного электрического поля позволяет одновременно вести получение золя и регенерацию ионитов.

Наиболее перспективным методом синтеза водных золь гидратированных оксидов циркония, титана и олова является электролиз растворов их хлористых солей. Сущность метода состоит в удалении из водных растворов этих солей соляной кислоты путем разложения ее на электродах на водород и хлор при пропускании электрического тока. В результате удаления соляной кислоты происходит гидролиз и полимеризация ионов Zr, Ti, Sn и образование соответствующих гидратированных оксидов.

В качестве электродов используют стойкие в соляной кислоте материалы: платину, титан, цирконий, графит. Процесс может быть

осуществлен в бездиафрагменном (однокамерном), двухкамерном и трехкамерном электролизерах. Преимущество метода: простота аппаратного оформления, полное отсутствие жидких и твердых отходов [25,26].

Промышленное применение находит метод, основанный на предварительном получении геля и последующей его пептизации. Получение кремнезоля осуществляется взаимодействием силиката натрия и кислоты. После промывки от солей свежесажженный гель смешивают с водным раствором аммиака и пептизируют под давлением при температуре 200 °С. Полученный золь содержит 3% SiO<sub>2</sub>. Его выпаривают до содержания 20÷25% SiO<sub>2</sub> [10].

В связи с потребностью получения устойчивых зольей высокой концентрации используется два разновидности пептизации: адсорбционная и десольюционная [27]. При адсорбционной пептизации, например, гель гидроксида железа обрабатывают раствором FeCl<sub>3</sub>, а при десольюционной — соляной кислотой. Десольюционным способом производится гидроксохлорид алюминия из свежесажженного геля гидроксида, используемый для производства сферического алюмогеля, используемого в качестве связующего при производстве катализаторов [15,28]. Псевдозоль гидроксида алюминия, получаемый пептизацией, представляет собой тонкодисперсную суспензию частиц псевдобемита в растворе основной соли алюминия. Установлено, что хорошо отмытый гидрогель, содержащий менее 0,4% Na<sub>2</sub>O, пептизируется малыми добавками соляной кислоты HCl [29]. При добавлении кислоты в количестве менее чем 0,3 моля/моль Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, вся система превращается в гель.

В работе [30] рассматривается способ получения алюмозоля, включающий приготовление псевдобемита путем барботирования диоксида углерода в растворе алюмината натрия и диспергирования, полученного

---

псевдобемита в сильной одноосновной кислоте, например, азотной или соляной. Показано действие мольного отношения различных кислот на получение золей, причем оптимальным мольным отношением алюминий з кислотный радикал является отношение от 12:1 до 15:1.

В [31] описан процесс получения прозрачной связки на основе оксихлорида алюминия  $Al_5(OH)_9Cl_6$  и концентрирования раствора, полученного золя методом вакуумного выпаривания. Авторами [29] предложен способ получения гидрозоль оксида алюминия, отличающийся тем, что с целью ускорения процесса перевода алюмогеля в гидрозоль осуществляют ультразвуковое диспергирование. Недостатками метода пептизации является сравнительно большой объем аппаратуры, который требуется для его осуществления, а также частичное не диспергирование, существование агрегатов.

Золи оксидов металлов могут быть получены гидролизом соединений, например, алюмозоль - гидролитическим разложением алюмината натрия, кремнезоль - гидролизом тетраэтоксисилана, четыреххлористого кремния с последующим концентрированием образующегося золя [32-34]. Одним из важных, описанных в литературе методов получения волокон и гомогенных многокомпонентных стекол, пленок и покрытий является золь-гель метод [29,31]. Этот метод основан на гидролизе алкоксидов металлов и поликонденсации продуктов реакции, приводящей к образованию геля, а затем твердого геля. Гидролиз протекает при кислотном (HCl) либо основном ( $NH_4OH$ ) катализе. Наиболее простой системой, используемой для получения золей поликремневых кислот является трех компонентная система тетраэтоксисилан (ТЭОС)—вода—этанол. Образующаяся суспензия выдерживается при 80-95°C в течение 2-4 дней до образования прозрачного коллоидного раствора, который добавлением основания переводится в гель, из него после термообработки получают прозрачный монолитный продукт. Авторами [13] рассмотрен вариант метод гидролитического разложения

алкоголятов металлов для получения материалов сложного состава, который является шихтой для многокомпонентной оксидной керамики.

Преимущества использования алкоголятов металлов заключается в получении очень чистых оксидов с регулируемой дисперсностью. Однако при реализации данных методов необходимо учитывать тот факт, что катализатор влияет не только на скорость гидролиза, но и на структуру продукта поликонденсации. В кислой среде образуются линейные полимеры, в основной — разветвленные кластеры. Кроме того, взаимосвязь процессов гидролиза и поликонденсации не позволяет точно зафиксировать точку перехода из золя в гель. У существенным недостатком описанных методов следует отнести очень высокую стоимость гидролизуемых металлорганических соединений.

Таким образом, выбор того или иного способа получения золей гидроксидов металлов будет зависеть от области применения конечного продукта (сорбенты, катализаторы, связующие и т.д.), что в свою очередь определяется такими свойствами золей, как концентрация, дисперсность, pH, чистота и т.д.

## **2. Влияние различных фактов на устойчивость золей**

Наиболее важными характеристиками золей являются: химический состав, размер частиц, их распределение по размерам, концентрация, значение pH, вязкость. Каждая из вышеприведенных характеристик золя по-своему влияет на стабильность коллоидной системы.

Способность золей к гелеобразованию дает возможность использовать их в качестве связующих, с другой стороны — применение золей с различными свойствами для формирования требует определения времени их жизни.

Продолжительность жизни золей до гелирования сильно зависит от pH раствора и содержания солей в дисперсионной среде, для кремнезоля — это

одна из наиболее важных его характеристик. Влияние рН на процесс гелеобразования кремнезема рассмотрено в работах [16,35]. Показано на рисунке 2, что максимальная по времени устойчивость золей наблюдается при рН 1,5÷3, наиболее быстро протекает процесс превращения раствора кремневых кислот в гель при рН 5÷7. При рН больше 7 устойчивость поликремневой кислоты повышается и зависит от концентрации электролита и кремнезема в золе, частицы кремнезема заряжаются, происходит их рост. Размер частиц также влияет на продолжительность жизни золей, а во многих случаях определяет целевые свойства золя. Например, оптимальные связующие свойства кремнезоля отвечают малым размерам частиц (6,0÷10,0 нм), обеспечивающим большую поверхность контакта. Золь кремнезема, состоящий из мелких частиц, превращается в гель при более низкой концентрации.

Известно, что скорость гелеобразования возрастает с повышением температуры. В работе [36] показано влияние температуры и дисперсности золя на время его гелирования. При увеличении температуры от 20 до 80 °С, скорость гелирования золя с частицами размером 4,8 нм возрастает в 5 раз, а золь с частицами размером 10 нм — менее чем на порядок. При всех условиях время гелирования проходит через минимум при рН 5÷6. Но при значении рН 5,5 влияние температуры на время гелирования смазывается.

Так с увеличением температуры от 20 до 100 °С скорость гелирования возрастает в 7 раз [37]. Стабильность псевдозолей оксида алюминия, как и в случае истинных золей (например, SiO<sub>2</sub>), сильно зависит от содержания в их составе электролитов, которые могут присутствовать в недостаточно отмытом гидрозоль оксида алюминия. Концентрация электролита, при которой псевдозоль затвердевает в течение 30 сек, или менее, была названа предельной концентрацией [38]. Время гелеобразования псевдоалюмосоля и

---

его связывающая способность зависят также от концентрации в коллоидном растворе и соотношения Al/An. Показано [30], что наиболее стабильными являются алюмозоли с молярным соотношением Al/An от 18 до 15.

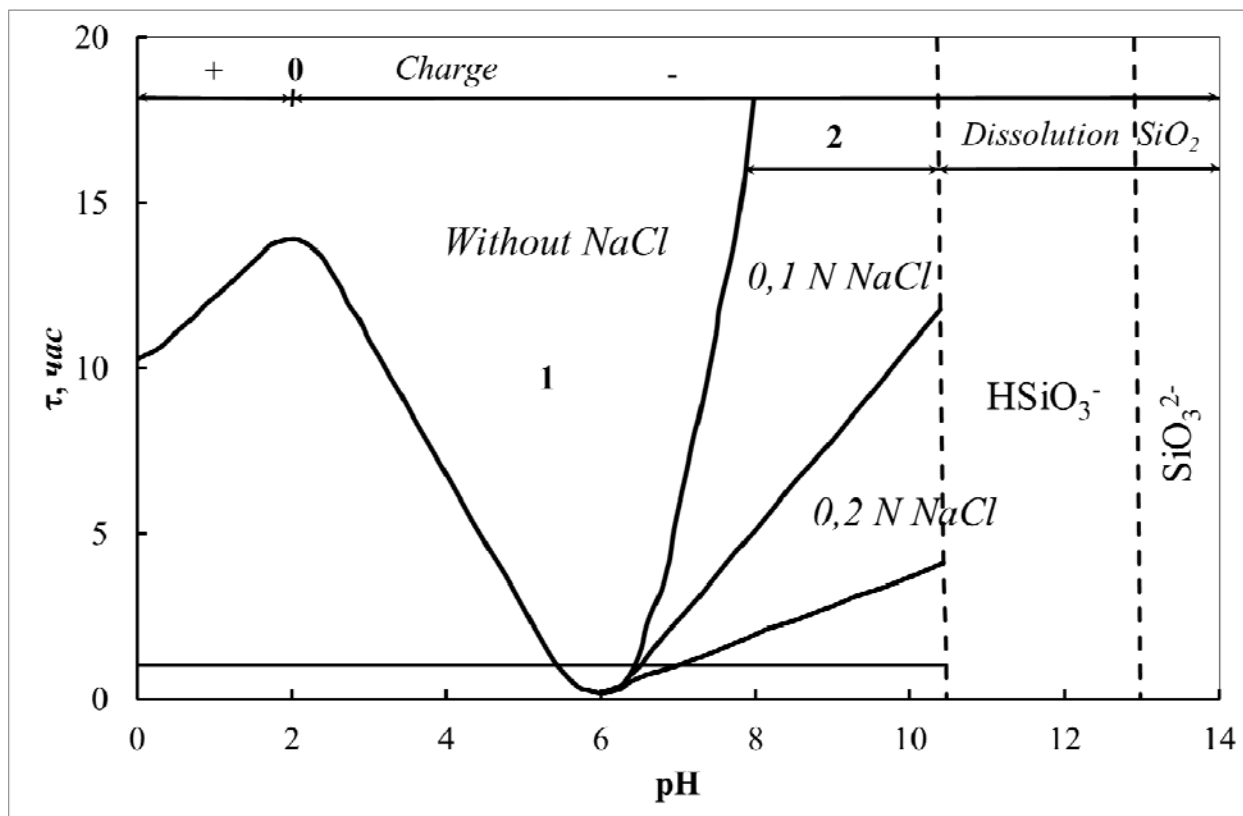


Рисунок 2. Влияние pH на процесс гелеобразования кремнезёма [43]:  
1 - без электролита;  
2 - в присутствии электролитов - солей натрия.

Наряду с pH, концентрацией, дисперсностью на устойчивость коллоидных растворов существенное влияние оказывает состав жидкой фазы золь. В работах [26,51] рассматривается действие полимеров (катионных ПАВ) на устойчивость кремнезоля. В зависимости от pH, концентрации раствора один и тот же полимер может быть по отношению к коллоидным частицам мам флокулянт, так и стабилизатор. По данным [39] низшие спирты оказывают стабилизирующее действие на кремнезоль, имеющий кислую среду.

Авторами [40] исследована адсорбция алюминат-ионов на поверхности



коллоидных частиц кремнезоля, которая как следствие, повышает его устойчивость. В патенте [41] приведен способ получения устойчивых золей (в частности золей оксидов Al, Zr, Ti), включающий взаимодействие золя с эпоксидными соединениями (оксид этилена, пропилена, бутилена) при этом образуется раствор, в котором соотношение анионов к катионам ниже, чем в исходном золе. Согласно [42], образование устойчивого золя гидратированной диоксида титана при электролизе возможно в присутствии стабилизирующей добавки, в качестве которой использован цирконий в количествах от 0,2 до 15%.

Существует несколько способов концентрирования золей. Если выбран процесс с выращиванием частиц, концентрирование проводят выпариванием воды и с золею—питателем. При этом в щелочной золе с pH 8÷9 при упаривании добавляют свежеприготовленный золь, имеющий pH 7. Такой способ позволяет получать 30% и более концентрированные золи [16]. Концентрирование под давлением или под вакуумом дает возможность сократить время и вести процесс при более низких температурах. В [43] золь концентрировался в течение 30÷120 сек. на первой ступени под давлением, а на второй ступени, под вакуумом, до концентрации твердой фазы 23÷40%, и с размером частиц 4 нм.

Для получения золей с небольшими частицами выгодно концентрирование методом ультрафильтрации, что позволяет удалить воду, небольшие по размеру ионы и растворимые вещества из золя. Существенной особенностью процесса, предложенного авторами [44], является концентрирование золя путем удаления натриевой соли через ультрафильтр. Этим методом можно получать 30÷40% золи без отложения на мембране, размер частиц не должен превышать 10 нм.

Таким образом, все вышеперечисленные факторы влияют на устойчивость золей и тем самым на свойства получаемых из них керамических материалов.

---

### **3. Применение зольей для получения неорганических композитов и керамики**

Применение зольей для получения неорганических композитов широко освещается в литературе [34]. В работе [45] в качестве связующего применяются золи кремневой кислоты с концентрацией  $\text{SiO}_2$  от 5 до 12% и размером частиц от 4 до 10 нм. Приведены также данные по усадке в зависимости от температуры. Так, с повышением температуры с 1000 до 1400 °С, усадка растет с 1,22 до 3,4%. Для повышения прочности на растяжение, при изготовлении огнеупорного теплоизоляционного материала, в работе [46] предлагается использовать компоненты в следующем порядке: алюмосиликатное волокно — 75÷95%, золь кремневой кислоты 5÷25%. В работе [47] рассматривается применение алюмогеля для связывания керамических волокон при получении жидкой массы.

В обзоре [48] рассмотрены технологические проблемы, возникающие при получении монолитных стекол золь-гель методами. Главная из них — сохранение целостности (предотвращение растрескивания) при переходах коллоидный раствор — гидрогель — ксерогель — стекло [35]. В обзоре [49] описаны способы получения стекол и керамики с использованием химического синтеза из растворов на основе кремнезоля, алкоголятов металлов, металлоорганических соединений и различных неорганических солей.

В фундаментальном обзоре [50] обсуждаются вопросы получения керамики золь-гель методом из материалов, имеющих атомы двух различных металлов в одной молекуле, таких как титанат бария  $\text{BaTiO}_3$  и ниобат лития  $\text{LiNbO}_3$ . Рассмотрена возможность получения как крупных монолитов, так и материалов с максимальной гетерогенностью - нанокompозитов.

В работах [51,52] проанализированы специфические особенности

получения ультрадисперсных порошков золь-гель технологией с использованием, как неорганических веществ, так и алкоколятов металлов. Авторами [46] разработана технология производства жаростойких плит на золях кремневой кислоты. Получают плиты размером  $1000 \times 500$  мм, плотностью  $200 \div 230$  кг/м<sup>3</sup>, прочностью на сжатие при 10% деформации  $0,08 \div 0,1$  МПа. Таким образом, использование золь в качестве связующих для получения керамики требует, прежде всего, решения таких вопросов как выбор способа получения связок, исследование их свойств (дисперсности, рН, концентрации, времени гелеобразования) и изучение влияния этих свойств на структурные характеристики образующихся из них гелей.

Осаждение. Этот метод - один из самых наиболее распространенных методов получения пористых материалов, сопровождающийся, как правило, переходами; золь—гель—ксерогель. Каждый из этих переходов, будь то золь—гель, гель—ксерогель, независимо от механизма его действия, вносит определенный вклад в общий процесс парообразования. Эти переходы, как показано в работах [33,53], очень чувствительны к внешним воздействиям: рН среды, природа интермицеллярной жидкости, присутствие поверхностно-активных веществ, что резко сказывается на агрегации частиц с образованием рыхлых ажурных пространственных структур или плотных образований. Поэтому разумно действуя на протекание указанных процессов, регулируя их глубину и направление, можно управлять структурообразованием, получая материалы с заранее заданной пористостью и механической стойкостью.

Подробно изучено получение методом осаждения адсорбентов, катализаторов, неорганических ионитов. Для их получения чаще всего используются растворы солей минеральных и карбоновых кислот. Осаждение можно проводить водными растворами аммиака, щелочей или карбонатов, на холоду или при нагревании, в концентрированных или

---

разбавленных растворах. Концентрацию, температуру и быстроту осаждения можно менять в самых широких пределах, устанавливаемых эмпирически. Свежеосажденные гидроокиси, как правило, аморфны (гели  $MnO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $Nd_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ) и лишь некоторые из них (гели  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$ ) со временем кристаллизуются, превращаясь в ограненные частицы [54]. Старение геля приводит к перераспределению вещества, в результате чего частицы сближаются и в ряде случаев укрупняются, а их контакты срастаются. Это приводит к упрочнению скелета геля, уменьшению его дисперсности и соответственно к уменьшению усадки во время сушки. По типу и форме частиц, составляющих гель и ксерогель, их можно подразделить на глобулярные (силикагель и алюмогель), стержнеобразные (гель оксида вольфрама), веретенообразные (сульфат бария), палочкообразные и нитевидные (оксид ванадия(V)) и др. Часто используются смешанные материалы, которые в большинстве случаев обладают синтетическим эффектом [55].

Термическое разложение. Данный метод применяется для получения оксидных пористых материалов путем термического разложения различных соединений: гидроксидов, карбонатов, оксалатов, гидридов и т.д. Получающиеся продукты — высокодисперсные вещества с широко развитой системой капилляров, иногда вполне определенных по размеру и форме. Нередки случаи топотаксического механизма протекания процессов разложения, когда получаемые структуры сохраняют внешние размеры и форму исходных кристаллов со строго определенным набором пор [56]. Характер структуры таких материалов зависит от природы исходных продуктов и температуры реакции.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В настоящем обзоре представлены методы использования коллоидных растворов при получении неорганических композитов и керамики. Показано,

что золь-гель технология керамики и неорганических композитов представляет собой формование материалов из растворов с использованием коллоидно-химических процессов. Это направление получило интенсивное развитие в последние годы. Одним из основных видов сырья в золь-гель процессах являются коллоидные растворы, представляющие собой золи оксидов различных металлов. Наиболее важными факторами, характеризующими совершенство процесса синтеза подобных золь, служат: агрегативная устойчивость, максимально достигаемая концентрация, монодисперсность золя. В представленном обзоре рассмотрены различные методы получения золь оксидов металлов. Показано, что наиболее распространенными способами получения золь являются такие технологические приемы, как: диализ и электроанализ, ионный обмен, пептизация гелей, гидролиз, электролиз соединений металлов. Рассмотрено влияние различных факторов на устойчивость золь. Наиболее важными характеристиками золь, определяющими их поведение, являются: химический состав, размер частиц, их распределение по размерам, концентрация, значение рН, вязкость. На основе анализа различных литературных данных показаны возможности применения золь для получения неорганических композитов и керамики. Рассмотрены различные приемы при получении широкого спектра функциональных материалов с использованием золь и процессов золь-гель технологии.

### **Литература**

1. Кудрявцев П.Г. Фиговский О.Л. Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых наноконпозиционных материалов. Инженерный вестник Дона, 2014, №2. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2448](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2448).
2. Kudryavtsev P. Kudryavtsev N. Trossman A. New directions of research and development in the field of nanotechnology for the creation and application of inorganic composite materials. Part I. Инженерный вестник Дона, 2017, №3.

URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2017/4381](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2017/4381).

3. Kudryavtsev P. Kudryavtsev N. Trossman A. New directions of research and development in the field of nanotechnology for the creation and application of inorganic composite materials Part II. Инженерный вестник Дона, 2017, №4. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2017/4381](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2017/4381).

4. Кудрявцев П. Методы синтеза, свойства и применения кремнезоль для получения композиционных материалов. Часть I. Инженерный вестник Дона, 2018, №3. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5099](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5099).

5. Кудрявцев П. Методы синтеза, свойства и применения кремнезоль для получения композиционных материалов. Часть II. Инженерный вестник Дона, 2018, №3. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5100](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5100).

6. Кудрявцев П.Г., Кудрявцев Н.П., Фиговский О.Л. Растворимые соединения алюминия и нанокompозитные материалы на их основе. Часть I. Нанотехнологии в строительстве. – 2018. – Том 10, № 1. – С. 37–62. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-1-37-62](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-1-37-62).

7. Кудрявцев П.Г., Кудрявцев Н.П., Фиговский О.Л. Растворимые соединения алюминия и нанокompозитные материалы на их основе. Часть II. Нанотехнологии в строительстве. – 2018. – Том 10, № 2. – С. 63–85. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-2-63-85](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-2-63-85).

8. Кудрявцев П.Г., Кудрявцев Н.П., Фиговский О.Л. Растворимые соединения алюминия и нанокompозитные материалы на их основе. Часть III. Нанотехнологии в строительстве. – 2018. – Том 10, № 3. – С. 55–92. – DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-3-55-92](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-3-55-92).

9. Гегузин Я.Е. Капля. М., Наука, 1973, 160 с.

10. Третьяков Ю.Д. и др. Синтез функциональных нанокompозитов на основе твердофазных нанореакторов, Успехи химии. 2004. Т. 73. № 9. С. 974—998.

11. Miura K. et al. Nano-reactor for producing high performance nanomaterials, Chem. Eng. News. 2007. V. 62. P. 5655-5660.

12. Silverman, et al. Organometallic compounds and polymers made therefrom,



United States Patent 5,786,392, July 28, 1998.

13. Silverman, et al. Organometallic compounds and polymers made therefrom, United States Patent 5,637,745, June 10, 1997.

14. Баженов А.В. Коллоидно-химические основы непрерывной ионообменной технологии гидрозоля кремнезема. Дисс. канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1978.

15. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983, 263 с.

16. Получение и применение гидрозолей кремнезема. Под ред. проф. Фролова Ю.Г. Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, М., 1979, с. 137.

17. Пospelов А.А., Скороходова И.Е. Методика приготовления золя кремневой кислоты, используемого для формования неорганических сорбентов. В сб.: Химия и технология неорганических сорбентов, Пермь, ППИ, 1979, с. 92-94.

18. Пospelов А.А., Галкин Ю.М. Анализ способов получения и разработка безотходной технологии кислого золя кремнезема. В сб.: Химическая подготовка огнеупорного сырья. Л.: ЛТИ, 1984, с. 33 - 41.

19. Вулих А.И. Ионообменный синтез. М.: Химия, 1973, 232 с.

20. Lieb D.F., Sugano T.T. Controlling silica sol particle size. United States Patent 4,124,471, November 7, 1978.

21. Лейси Р.И., Леб С. В. Технологические процессы с применением мембран. М.: Мир, 1976.

22. Липкинд В.А., Дрожженников С.В. Производство золя кремневой кислоты электродиализным методом. Труды МХТИ им. Д.И.Менделеева, М., 1979, с. 26 - 31.

23. Smith Jr.A.H. Primer compositions for adhering silicone compositions. United States Patent 4,147,685, April 3, 1979.

24. Фролов Ю.Г., Градский А.С. Получение гидрозолей диоксидов кремния и циркония методом ионного обмена, совмещенного с электродиализом. Труды



- МХТИ им. Д.И. Менделеева, М., 1979.
25. Шарыгин Л.М., Галкин В.М., Вовк С.М., Коренкова А.В. Исследование образования золя гидроксида циркония при электролизе раствора  $ZrOCl_2$ . Колл. ж., 1985, т. 47, N 1, с. 120.
26. Шарыгин Л.М., Гончар В.Ф., Барыбин В.И. Исследование образования золя гидратированной двуокиси олова при электролизе раствора хлористого олова. Колл. ж., 1981, т. 43, N 1, с. 192.
27. Пospelов А.А., Крылов В.Н. Применение золь-гель методов в технологии синтеза сорбентов. В сб.: Химия и технология неорганических веществ.
28. Бабенков Е.А. Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1977, 227 с.
29. Чупин А.И., Полежаев Ю.М. А.С. СССР №1133232, Способ получения гидрозоля оксида алюминия. Заявл. 13.12.83., Оpubл. 07.01.85. в Б.И., 1985, N 1, МКИ С 01 F 7/34.
30. Scott G.A. Alumina sol, British Patent No. 1440194, Declared 16.81.73., Publ. 23.06.76. МКИ С 01 7/14.
31. Комарова Т.И., Корнеева Т.Ф. Получение связки на основе 5/6 оксихлорида алюминия. В сб.: Нестроительные вяжущие вещества. Л., 1975.
32. Айлер Р. Химия кремнезема, т.1-2, М.: Мир, (1982), 416 с.
33. Kudryavtsev P., Figovsky O. Nanomaterials based on soluble silicates, LAP Lambert Academic Publishing, 2014, 241 p. ISBN 978-3-659-63556-4.
34. Рябенко В.А., Кузнецов А.И. Получение золь-гель поликремневых кислот гидролизом тетраэтоксисилана //Тр. МХТИ. М., 1979. С.38-41.
35. Кудрявцев П.Г., Кавалерова О.Б., Казакова И.Л., Жарныльская А.Л., Вольхин В.В. Кремне- и алюмосоли, как связующие в золь-гель технологии получения композиционных материалов, Московская межрегиональная конференция по композитам, 1990, с.112.
36. Колосенцев С.Д., Белоцерковский Г.М. Об изменении удельной поверхности высокодисперсного кремнезема при переходе из состояния золя

в ксерогель. В сб.: Получение, структура и свойства сорбентов. Л.: ЛТИ мм. Ленсовета, 1975, с. 42 - 45.

37. Кацобашвили Я.Р., Куркова Н.С. Формовка сферической окиси алюминия и алюмоокислых катализаторов углеводородно-аммиачным методом. Колл.ж., 1966, т. 28, N 1, с. 46 — 50.

38. Лебедев Е.Н., Клещевникова С.И. Связующий материал на основе гидрозолей кремнезема для производства точного литья, Труды МИТИ им. Д.И. Менделеева, М., 1979, с. 83—84.

39. Фролов Ю.Г., Драганова Е.К. Адсорбционное модифицирование коллоидного кремнезема оксидом Al. Колл. ж., 1982, т. 44. N 3, с. 604.

40. Lane E.S. Preparation of sols and gels. British Patent No. 2,111,196; 18.12.81, publ. 13.07.83b, МКІ С 0 1 F 7/34

41. Method for obtaining concentrated silica. Patent GDR 93533, Published on 5.11.72.

42. Шарыгин Л.М., Вовк С.М., Гаредулич Л.Н. Коллоидно-химические превращения титана(IV) при электролизе водного раствора  $TiCl_4$ . Колл. ж., 1990, т. 52, N 1, с. 188.

43. Iler R.K. Process for increasing size of silica particles in aqueous silicasol. United States Patent 3,756,958, Issue Date: September 4, 1973.

44. Кручинин Л.П., Ванякин Е.В. Эффективный связующий материал высоко-глиноземистого волокна. Цветные металлы, 1981, N 9, с. 51-53.

45. Кручинин Л.П. А.С. СССР №477149. Смесь для изготовления огнеупорного теплоизоляционного материала. Заявл. 01.03.78., опубл. 07.09.80. в Б.И, 1980, N 33, МКІ С 04 В 43/02.

46. Архипов В.В., Подкопаев В.И. Жаростойкие волокнистые плиты на кремнезоле. В сб.: Строительные материалы и изделия на основе отходов промышленности. Челябинск: Уралниистромпроект, 1987, с. 176.

47. Исследование прочности и закономерности изменения механических свойств новых композиционных и тугоплавких материалов в широком

диапазоне температур и скоростей нагружения с учетом конструктивно-технологических и других факторов, сопутствующих эксплуатации реальных изделий. N гос. регистрации 77007301, Киев, 1982, кн. 3, 89 с.

48. Levy D., Esquivias L. Sol-gel processing of optical and electrooptical materials. *Adv Mater* (Weinheim, Ger), (1995), 7, 2, pp.120–129. doi: 10.1002/adma.19950070204.

49. Sumio Sakka, Chapter 11.1.2 - Sol–Gel Process and Applications, In *Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition)*, edited by Shigeyuki Somiya, Academic Press, Oxford, 2013, Pages 883-910, ISBN 9780123854698, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00048-4>.

50. Roy R. Ceramics by the solution-sol-gel route. // *Science*. 1987. V. 238. №. 4834. P. 1664-1669. DOI: 10.1126/science.238.4834.1664.

51. Физико-химические основы синтеза оксидных и силикатных материалов. Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, М., вып. 146, 1987.

52. Qi-Ming Yuan, Jia-Qi Tan. Processing and Microstructure of Mullite-Zirconia Composites Prepared from Sol-Gel Powders., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1986, V 69, N 3, p. 268—269.

53. Buckley X.D. Stronhal O, Sansler I.I. *Ceramic Bull.*, 1981, У 60, N 11, p. 1196-1199.

54. Вольхин В.В., Егоров Ю.В., Белинская Ф.А., Бойчинова Е.С., Малофеева Г.И. Неорганические сорбенты. В кн.: *Ионный обмен*, М.: Наука, 1981, с.25-44.

55. Комаров В.С. *Адсорбенты и их свойства*. Минск. Наука и техника, 1977, 248 с.

56. Vorontsov E.S. Mechanism and kinetics of topochemical reactions taking place with decrease in the volume of the solid phases, *Russ. Chem. Rev.*, 1965, vol. 34, 11, 883–892.



## References

1. Kudryavcev P.G. Figovskij O.L. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2014, №2. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2448](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2014/2448).
  2. Kudryavtsev P. Kudryavtsev N. Trossman A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2017, №3. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2017/4381](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2017/4381).
  3. Kudryavtsev P. Kudryavtsev N. Trossman A. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2017, №4. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2017/4381](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4y2017/4381).
  4. Kudryavcev P. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2018, №3. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5099](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5099).
  5. Kudryavcev P. Inzhenernyj vestnik Dona (Rus), 2018, №3. URL: [ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5100](http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n3y2018/5100).
  6. Kudryavcev P.G., Kudryavcev N.P., Figovskij O.L. Nanotekhnologii v stroitel'stve. 2018. Tom 10, № 1. pp. 37–62. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-1-37-62](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-1-37-62).
  7. Kudryavcev P.G., Kudryavcev N.P., Figovskij O.L. Nanotekhnologii v stroitel'stve. 2018. Tom 10, № 2. pp. 63–85. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-2-63-85](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-2-63-85).
  8. Kudryavcev P.G., Kudryavcev N.P., Figovskij O.L. Nanotekhnologii v stroitel'stve. 2018. Tom 10, № 3. pp. 55–92. DOI: [dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-3-55-92](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-3-55-92).
  9. Geguzin YA.E. Kaplya [A drop]. M., Nauka, 1973, 160 c.
  10. Tret'yakov YU.D. i dr. Uspekhi himii. 2004. T. 73. № 9. pp. 974—998.
  11. Miura K. et al. Chem. Eng. News. 2007. V. 62. P. 5655-5660.
  12. Silverman, et al. United States Patent 5,786,392, July 28, 1998.
  13. Silverman, et al. United States Patent 5,637,745, June 10, 1997.
  14. Bazhenov A.V. Kolloidno-himicheskie osnovy nepreryvnoj ionoobmennoj tekhnologii gidrozolya kremnezema [Colloid-chemical bases of continuous ion-exchange technology of silica hydrosol]. diss. kand. him. nauk. M. MHTI im. D.I. Mendeleeva, 1978.
-

15. Dzis'ko V.A. Osnovy metodov prigotovleniya katalizatorov. [Basics of catalyst preparation methods]. Novosibirsk: Nauka, 1983, 263 p.
16. Poluchenie i primeneniye gidrozolej kremnezema. [Preparation and use of silica hydrosols]. Pod red. prof. Frolova YU.G. Trudy MHTI im. D. I. Mendeleeva, M., 1979, p. 137.
17. Pospelov A.A., Skorhodova I.E. V sb.: Himiya i tekhnologiya neorganicheskikh sorbentov, Perm', PPI, 1979, pp. 92-94.
18. Pospelov A.A., Galkin YU.M. V sb.: Himicheskaya podgotovka ogneupornogo syr'ya. L.: LTI, 1984, pp. 33 - 41.
19. Bylih A.I. Ionoobmennyj sintez. [Ion exchange synthesis]. M.: Himiya, 1973, 232 p.
20. Lieb D.F., Sugano T.T. Controlling silica sol particle size. United States Patent 4,124,471, November 7, 1978.
21. Lejsi R.I., Leb S. V. Tekhnologicheskie processy s primeneniem membran. [Technological processes using membranes]. M.: Mir, 1976.
22. Lipkind V.A., Drozhzhennikov S.V. Proizvodstvo zolya kremnevoj kisloty ehlektrodializnym metodom. [Production of silica sol by the electro dialysis method]. Trudy MHTI im. D.I.Mendeleeva, M., 1979, pp. 26 - 31.
23. Smith Jr.A.H. Primer compositions for adhering silicone compositions. United States Patent 4,147,685, April 3, 1979.
24. Frolov YU.G., Gradskij A.S. Poluchenie gidrozolej dioksidov kremniya i cirkoniya metodom ionnogo obmena, sovmeshchennogo s ehlektrodializom. [Obtaining hydrosols of silicon dioxide and zirconium by the method of ion exchange combined with electro dialysis]. Trudy MHTI im. D.I. Mendeleeva, M., 1979.
25. SHarygin L.M., Galkin V.M., Vovk S.M., Korenkova A.V. Koll. zh., 1985, t. 47, N 1, p. 120.
26. SHarygin L.M., Gonchar V.F., Barybin V.I. Koll. zh., 1981, t. 43, N 1, p. 192.
27. Pospelov A.A., Krylov V.N. V sb.: Himiya i tekhnologiya neorganicheskikh

veshchestv.

28. Babenkov E.A. Ochistka vody koagulyantami. [Coagulant water treatment]. M.: Nauka, 1977, 227 s.
29. CHupin A.I., Polezhaev YU.M. A.S. SSSR №1133232, Sposob polucheniya gidrozolya oksida alyuminiya. [The method of producing hydrosol of aluminum oxide]. Zayavl. 13.12.83., Opubl. 07.01.85. v B.I., 1985, N 1, MKI S 01 F 7/34.
30. Scott G.A. Alumina sol, British Patent No. 1440194, Declared 16.81.73., Publ. 23.06.76. MKI C 01 7/14.
31. Komarova T.I., Korneeva T.F. V sb.: Nestroitel'nye vyazhushchie veshchestva. L., 1975.
32. Ajler R. Himiya kremnezema [Silica chemistry], t.1-2. M.: Mir, (1982), 416 p.
33. Kudryavtsev P., Figovsky O. Nanomaterials based on soluble silicates, LAP Lambert Academic Publishing, 2014, 241 p. ISBN 978-3-659-63556-4.
34. Ryabenko V.A., Kuznecov A.I. Tr. MHTI. M., 1979. pp.38-41.
35. Kudryavcev P.G., Kavalerova O.B., Kazakova I.L., ZHarnyl'skaya A.L., Vol'hin V.V. Moskovskaya mezhregional'naya konferenciya po kompozitam, 1990, p.112.
36. Kolosencev S.D., Belocerkovskij G.M. V sb.: Poluchenie, struktura i svojstva sorbentov. L.: LTI mm. Lensoveta, 1975, pp. 42 - 45.
37. Kacobashvili YA.R., Kurkova N.S. Koll.zh, 1966, t. 28, N 1, pp. 46 — 50.
38. Lebedev E.N., Kleshchevnikova S.I. Trudy MITI im. D.I. Mendeleeva, M., 1979, pp. 83—84.
39. Frolov YU.G., Draganova E.K. Koll. zh., 1982, t. 44. N 3, p. 604.
40. Lane E.S. Preparation of sols and gels. British Patent No. 2,111,196; 18.12.81, publ. 13.07.83b, MKI C 0 1 F 7/34
41. Method for obtaining concentrated silica. Patent GDR 93533. Published on 5.11.72.
42. SHarygin L.M., Vovk S.M., Garedulich L.N. Koll. zh, 1990, t. 52, N 1, p. 188.

43. Iler R.K. Process for increasing size of silica particles in aqueous silicasol. United States Patent 3,756,958, Issue Date: September 4, 1973.
44. Kruchinin L.P., Vanyakin E.V. Cvetnye metally, 1981, N 9, pp. 51-53.
45. Kruchinin L.P. A.S. SSSR №477149. Smes' dlya izgotovleniya ogneupornogo teploizolyacionnogo materiala. [Mix for the manufacture of refractory insulating material]. Zayavl. 01.03.78., opubl. 07.09.80. v B.I, 1980, N 33, MKI S 04 V 43/02.
46. Arhipov V.V., Podkopaev V.I. V sb.: Stroitel'nye materialy i izdeliya na osnove othodov promyshlennosti. CHelyabinsk: Uralniistromproekt, 1987, 176 p.
47. Issledovanie prochnosti i zakonomernosti izmeneniya mekhanicheskikh svojstv novykh kompozicionnyh i tugoplavkih materialov v shirokom diapazone temperatur i skorostej nagruzheniya s uchetom konstruktivno-tekhnologicheskikh i drugih faktorov, sopushtvuyushchih ehkspluatacii real'nyh izdelij. [Investigation of the strength and regularity of changes in the mechanical properties of new composite and refractory materials in a wide range of temperatures and loading rates, taking into account structural, technological and other factors associated with the operation of real products]. N gos. registracii 77007301, Kiev, 1982, kn. 3, 89 p.
48. Levy D., Esquivias L. Sol-gel processing of optical and electrooptical materials. Adv Mater (Weinheim, Ger), (1995), 7, 2, pp.120–129. doi: 10.1002/adma.19950070204.
49. Sumio Sakka, Chapter 11.1.2 - Sol–Gel Process and Applications, In Handbook of Advanced Ceramics (Second Edition), edited by Shigeyuki Somiya, Academic Press, Oxford, 2013, Pages 883-910, ISBN 9780123854698, doi.org/10.1016/B978-0-12-385469-8.00048-4.
50. Roy R. Science. 1987. V. 238. №. 4834. P. 1664-1669. DOI: 10.1126/science.238.4834.1664.
51. Fiziko-himicheskie osnovy sinteza oksidnyh i silikatnyh materialov. [Physical and chemical bases of the synthesis of oxide and silicate materials]. Trudy





- MHTI im. D.I. Mendeleeva, M., вып. 146, 1987.
52. Qi-Ming Yuan, Jia-Qi Tan. J. Amer. Ceram. Soc., 1986, V 69, N 3, p. 268—269.
53. Buckley X.D. Stronhal O, Sansler I.I. Ceramic Bull., 1981, Y 60, N 11, p. 1196-1199.
54. Vol'hin V.V., Egorov YU.V., Belinskaya F.A., Bojchinova E.S., Malofeeva G.I. V kn.: Ionnyj obmen, M.: Nauka, 1981, pp.25-44.
55. Komarov B.C. Adsorbenty i ih svojstva. [Adsorbents and their properties]. Minsk. Nauka i tekhnika, 1977, 248 p.
56. Vorontsov E.S. Russ. Chem. Rev., 1965, vol. 34, 11, 883–892.