

УДК 544.774

## ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ НИКЕЛЬ- И ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. А. С. Кузнецова<sup>1,2, \*</sup>, Л. Э. Ермакова<sup>1</sup>, Т. В. Антропова<sup>2</sup>,  
И. Н. Анфимова<sup>2</sup>, А. В. Волкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,  
наб. Адмирала Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: a\_kuznetsova95@mail.ru

Поступила в редакцию 28.12.2020 г.

После доработки 08.01.2021 г.

Принята к публикации 13.01.2021 г.

Исследованы химический состав, структура и электрокинетические характеристики различных стеклообразных материалов — базовых силикатных и модифицированных в процессе варки стекла оксидами железа и никеля. Проанализировано влияние химического состава материала и структуры поверхности на положение изоэлектрической точки и величины электрокинетического потенциала для монолитных частиц (двухфазных стекол и кварцоидов) и микропористых образцов, полученных путем кислотного выщелачивания, в растворе индифферентного электролита NaCl. Изучено влияние специфически сорбирующихся ионов никеля на электрокинетические характеристики силикатных и никельсодержащих стеклообразных материалов.

DOI: 10.31857/S0023291221030101

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие современных технологий ставит задачу получения новых композитных наноструктурированных материалов с практически важными функциональными (магнитными, оптическими, электрическими и др.) характеристиками [1]. Одним из классов таких наноструктур являются обладающие магнитными свойствами монолитные и пористые стеклообразные материалы, которые особенно интересны благодаря низкой стоимости, химической, термической и механической стабильности, а также невысокой кислотности поверхности, обусловленной силанольными и боранольными группами [2–11]. Наноструктурированные стеклообразные композиты могут быть получены путем добавки легирующих компонентов, например оксида железа(III), в шихту при варке щелочноборосиликатных стекол [12–15]. Синтезированное таким способом монолитное стекло содержит включения магнетита, и при его дальнейшей термической и химической обработке получают высококремнеземные пористые магнитные материалы, используемые в качестве сорбентов, компонентов микроэлектронных устройств и сенсоров, базовых матриц для мультiferроиков и т.п. [16–21]. Такого типа пори-

стые материалы с магнитными свойствами могут быть получены и при использовании в качестве легирующего компонента оксида никеля. Пористые стекла являются также прекурсорами для получения монолитных кварцоидных наноструктурированных материалов.

Свойства наноструктурированных систем, в том числе и их функциональные характеристики, в первую очередь определяются параметрами их поверхности и процессами, происходящими на границе фаз. Одним из наиболее важных параметров заряженной поверхности, доступных экспериментальному определению, является электрокинетический потенциал. Поэтому представляет интерес исследовать и сопоставить характеристики исходных монолитных и пористых образцов, изготовленных из базового натриевоборосиликатного стекла, и материалов, полученных из натриевоборосиликатных стекол, модифицированных оксидами железа и никеля.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны базовые натриевоборосиликатные стекла 8В-НТ заводской варки с двухкаркасной структу-

**Таблица 1.** Химический состав двухфазных и пористых стекол

Стекло	Состав стекла, мол. %						
	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	NiO
8В-НТ [29]	6.73	18.28	74.93	0.06	–	–	–
Fe-4-6 [28]	5.19	14.32	70.23	–	5.20	5.06	–
Fe-4-7 [23]	5.27	14.18	70.63	–	5.56	4.36	–
Ni-1	7.40	12.62	65.60	–	–	–	14.38
Ni-2	7.28	19.97	58.14	–	–	–	14.61
8В-НТ МИП [23]	0.48	1.98	97.47	0.07	–	–	–
Fe-4-4 МИП [29]	0.97	4.79	89.18	–	2.35	2.71	–

рой. В лабораторных условиях заводское стекло заново гомогенизировали и подвергали стандартной термообработке при 550°C в течение 144 ч для достижения фазового равновесия [22]. Железосодержащие (Fe-4-6, Fe-4-7) и никельсодержащие (Ni-1, Ni-2) стекла были сварены в лабораторных условиях при температуре 1550°C и также термообработаны при 550°C в течение 144 ч. При варке таких двухфазных стекол в шихту добавляли оксиды железа(III) или никеля(III). Для получения микропористых (МИП) образцов со средними размерами поровых каналов 2.6–4.4 нм двухфазные стекла (диски или пластинки толщиной около 1 мм) выщелачивали растворами азотной (8В-НТ) или соляной (Fe-4-6, Fe-4-7, Ni-1) кислот [22, 23]. Из образцов базового пористого стекла 8В-НТ МИП и стекло Fe-4-6 МИП, Fe-4-7 МИП были также получены монолитные кварцоиды путем спекания материалов при 870°C (КС-8В-НТ) и 815°C (КС-Fe-4-6, КС-Fe-4-7), что обеспечивало схлопывание поровых каналов.

Изучение пористой структуры полученных микро- и макропористых стекол различного состава было проведено с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, микроскоп Carl Zeiss Merlin).

Содержание компонентов в двухфазном стекле и пористых стеклах (в пересчете на оксиды) определяли как стандартными химико-аналитическими методами [24–27], так и с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС, спектрометр INCAx-act, Oxford Instruments) и рентгенофазового анализа (настольный порошковый дифрактометр с медным и кобальтовым анодами D2 Phaser, Bruker). Идентификация фазы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> проводилась с использованием базы данных порошковой дифракции Powder Diffraction File (PDF-2, 2011, номера карточек 01-089-0688 и 01-087-2334).

Для изучения электрокинетических характеристик стекол методом доплеровского электрофореза были использованы порошки монолитных и пористых стекол, полученные с помощью

растирания в агатовой ступке. Измерения электрофоретической подвижности ( $U_e$ ) частиц были проведены на фоне растворов NaCl, NaNO<sub>3</sub> и NiCl<sub>2</sub> с ионной силой 10<sup>-2</sup> М в диапазоне pH от 1 до 9.5 на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern). Эксперименты проводили при температуре 20°C в универсальной капиллярной U-образной поликарбонатной кювете (DTS1060) с интегрированными позолоченными электродами.

Величины электрокинетического потенциала были рассчитаны по уравнению Смолуховского

$$\zeta^S = \frac{\eta}{\epsilon \epsilon_0} U_e,$$

где  $\eta$  – вязкость,  $\epsilon$ ,  $\epsilon_0$  – диэлектрические проницаемости среды и вакуума соответственно.

Измерение pH суспензий проводили с помощью pH-метра Seven Multi S47-K (Mettler Toledo). Погрешность измерений не превышала 0.1 единицы pH. Растворы электролитов готовили с использованием химических реактивов марки “ос. ч.” или “х. ч.” с использованием воды, деионизованной на установке УВОИ-“М-Ф”, с удельной электропроводностью  $\kappa_v \leq 1.5 \times 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные о химическом составе двухфазных и пористых стекол, полученные аналитическими методами, суммированы в табл. 1. Наличие кристаллической фазы магнетита в двухфазных железосодержащих стеклах было также подтверждено с помощью метода рентгенофазового анализа. Пример дифрактограммы для стекла Fe-4-6 приведен на рис. 1.

Стекло Fe-4-4 МИП получено из двухфазного железосодержащего стекла, близкого по составу к стеклам Fe-4-6 и Fe-4-7. Результаты анализа показывают (табл. 1), что как базовые, так и железосодержащие МИП-стекла, являются типичными высококремнеземными материалами, поскольку в процессе кислотного выщелачивания содержа-

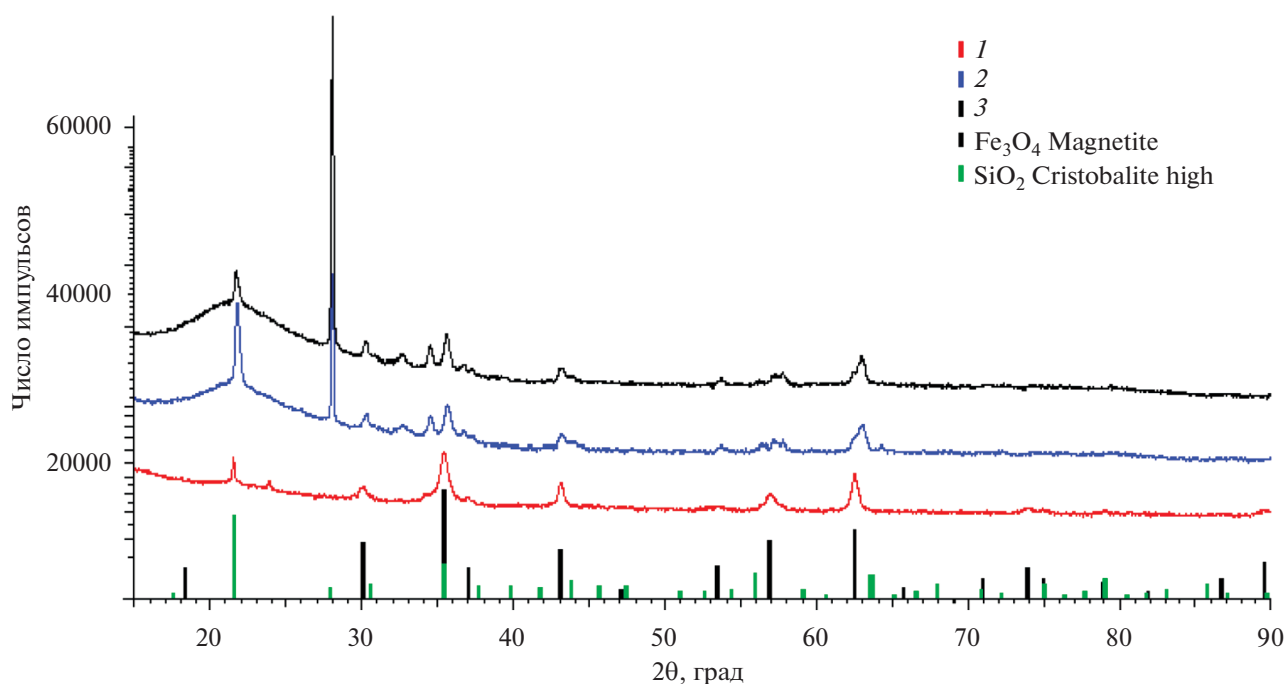


Рис. 1. Дифрактограммы железосодержащих стеклообразных материалов: 1 – Fe-4-6, 2 – КС-Fe-4-6, 3 – КС-Fe-4-7.

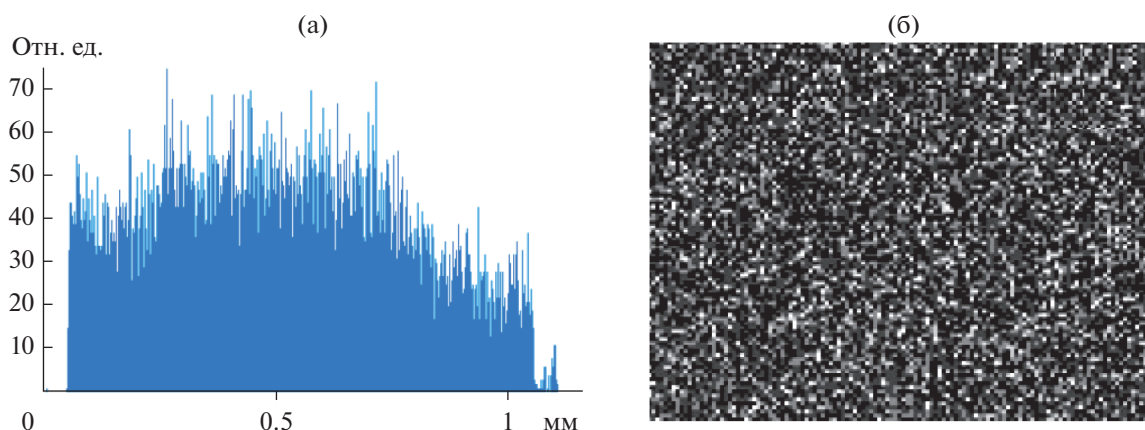


Рис. 2. Распределение железа: (а) по толщине образца Fe-4-6 МИП [28], (б) по поверхности образца Fe-4-7 МИП.

ние кремнезема возрастает более чем до 89 мол. %. Видно также, что пористый образец сохраняет достаточно большое количество железа – суммарное содержание оксидов железа в матрице стекла составляет около 5 мол. %.

Исследования железосодержащих пористых стекол методом ЭДС показали, что распределение железа как по толщине образцов, так и по их поверхности достаточно равномерно, что согласуется с данными, полученными ранее для стекла Fe-4 [30]. Примеры полученных результатов приведены на рис. 2а и 2б (на рис. 2б железу соответствуют светлые точки). В табл. 2 указано найден-

ное методом ЭДС содержание железа в поверхностных слоях образцов (эти величины являются результатом усреднения по нескольким спектрам). Анализ проводили для образца Fe-4-6 МИП, который в течение длительного времени контактировал с раствором электролита, и для образца Fe-4-7 МИП сразу после его получения. Видно, что длительный контакт с раствором приводит к значительному уменьшению содержания железа в поверхностном слое образца.

Примеры изображений содержащих магнетит микропористых стекол, полученные методом СЭМ, представлены на рис. 3. Видно, что для этих об-

**Таблица 2.** Относительное содержание металлов в исследованных образцах

Содержание металла	Железо		Никель	
	Fe-4-6 МИП	Fe-4-7 МИП	Ni-1	Ni-2
Весовые %	2.59	5.00	14.99	14.72
Атомные %	1.14	1.70	5.07	5.16

разцов характерно наличие в структуре гетерогенных областей округлой формы со средним размером порядка 200–300 нм. Данные неоднородности соответствуют расположению агломератов частиц магнетита (светлые участки). Темные “кратеры”, которые видны на поверхности стекла Fe-4-7 МИП, по-видимому, образовались за счет вымывания железосодержащей фазы при выщелачивании.

Для образцов кварцоидов КС-Fe-4-6, КС-Fe-4-7, полученных из соответствующих МИП-стекол, был выполнен рентгенофазовый анализ, результаты которого представлены на рис. 1 (дифрактограммы 2, 3). Видно, что характер дифрактограмм исходного двухфазного стекла Fe-4-6 и кварцоидных материалов полностью совпадает.

Пример ЭДС-спектра двухфазного никельсодержащего стекла Ni-1 приведен на рис. 4. В табл. 2 суммированы усредненные по 11–14 спектрам результаты определения содержания никеля в двухфазных стеклах. Видно, что полученные данные подтверждают результаты прямых аналитических измерений и свидетельствуют о близких характеристиках двух образцов никельсодержащего стекла. Рентгенофазовый анализ стекол Ni-1 и Ni-2 не выявил наличия кристаллической фазы оксида никеля в этих материалах. По-видимому, оксид никеля в синтезированных стеклах мог находиться либо в аморфном состоянии, либо в виде кри-

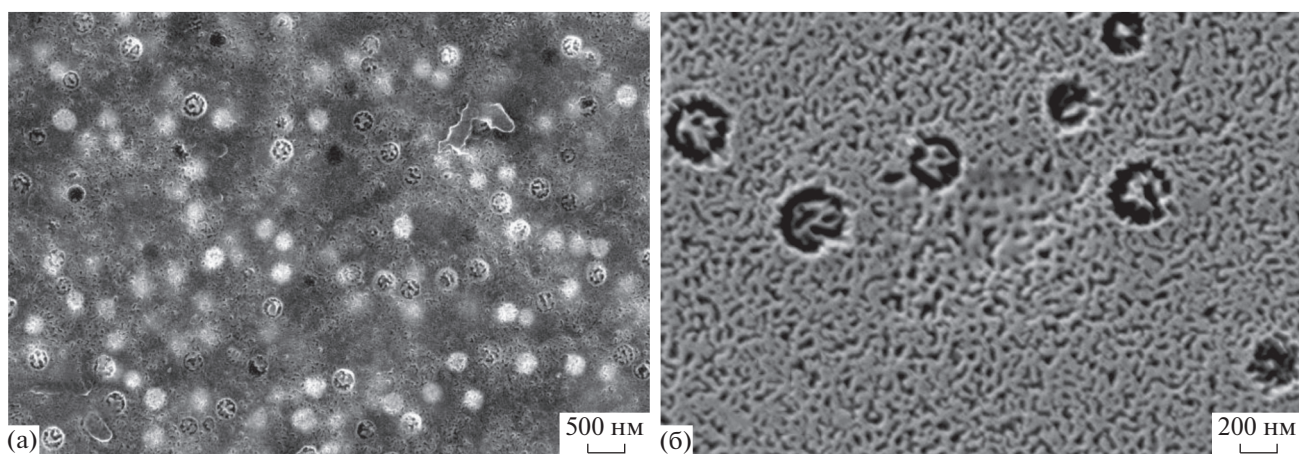
сталлических нестехиометрических соединений оксидов никеля.

Примеры СЭМ-изображений поверхности двухфазного (Ni-1) и микропористого (Ni-2 МИП) никельсодержащих стекол представлены на рис. 5. На поверхности двухфазного стекла видны светлые области, соответствующие агломератам оксида никеля. Поверхность образца Ni-2 МИП имеет обычный для микропористых стекол вид. Темные области справа, так же как и на железосодержащем стекле Fe-4-7 МИП, по-видимому, соответствуют растворившемуся при выщелачивании оксиду никеля.

Определить содержание никеля в образце пористого никельсодержащего стекла с удовлетворительной точностью пока не удалось, однако данные, полученные методом ЭДС, свидетельствуют о достаточно равномерном распределении никеля в этом стекле (рис. 6).

Для пористого образца никельсодержащего стекла методом БЭТ по тепловой десорбции азота была также определена удельная поверхность  $S_0$ , оказавшаяся равной 200 м<sup>2</sup>/г. Расчет среднего радиуса пор ( $r_{s_0} = 2W/(1-W)\rho_s S_0$ ),  $W$  – объемная пористость,  $\rho_s$  – плотность силикатного каркаса), если предположить, что величина объемной пористости такая же, как у обычных МИП-стекол 8В-НТ ( $W = 0.23–0.24$ ), дает величину около 1.4 нм, близкую к размерам поровых каналов железосодержащих микропористых образцов.

На рис. 7 приведены результаты измерений электрофоретической подвижности и значения электрокинетического потенциала двухфазных никельсодержащих силикатных материалов на фоне 10<sup>-2</sup> М раствора NaCl. Видно, что их электрокинетические характеристики близки и положение изоэлектрической точки (ИЭТ,  $\zeta^S = 0$ )

**Рис. 3.** СЭМ-изображения поверхности железосодержащих пористых стеклообразных материалов: (а) Fe-4-6 МИП, (б) Fe-4-7 МИП.

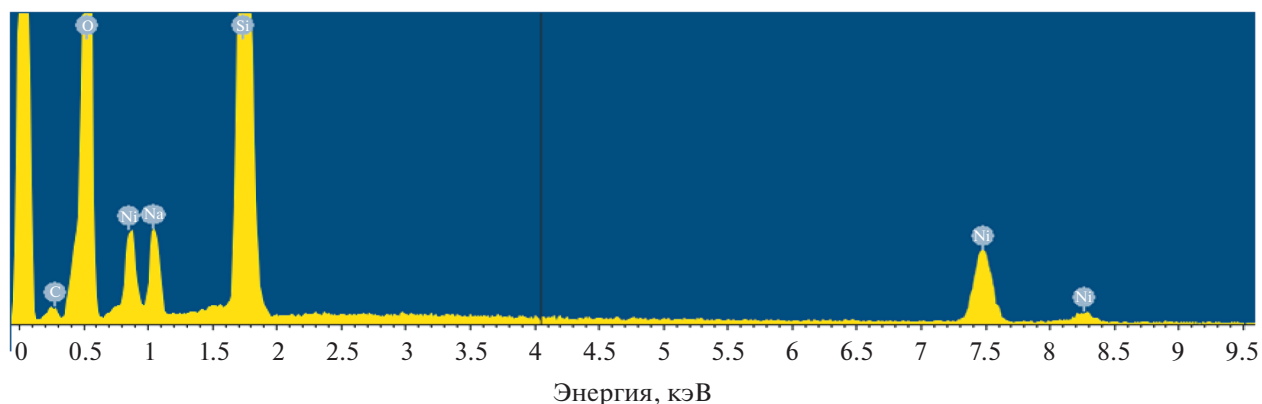


Рис. 4. ЭДС-спектр двухфазного никельсодержащего стеклообразного материала Ni-1.

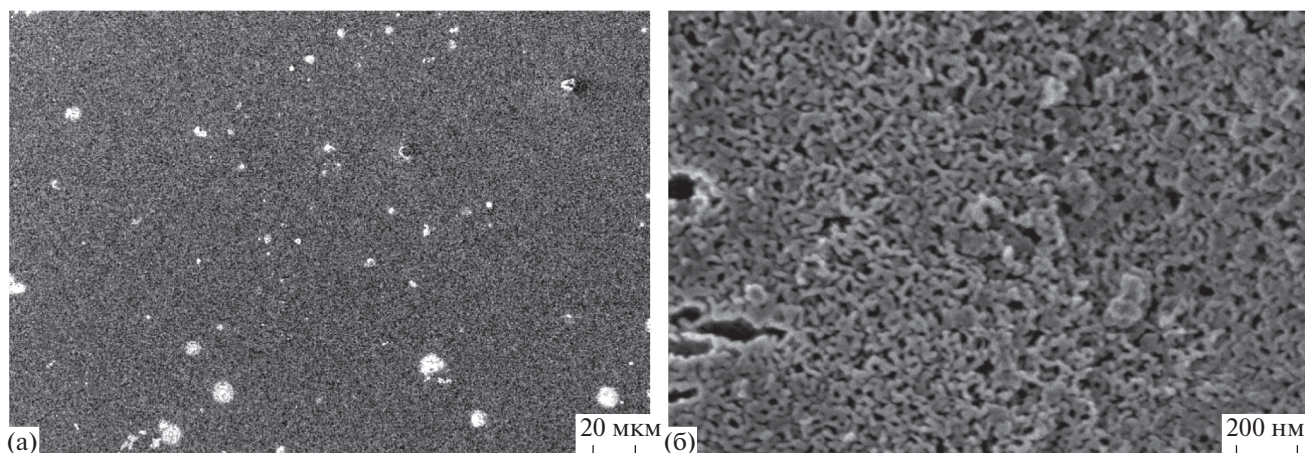


Рис. 5. СЭМ-изображения поверхности никельсодержащих стеклообразных материалов: (а) Ni-1, (б) Ni-2 МИП.

на фоне индифферентного электролита соответствует  $pH_{ИЭТ} = 2.30$ .

Сопоставление электрокинетических характеристик всех исследованных двухфазных стекол, представленное на рис. 8 (для никельсодержащих стекол приведены значения, усредненные по двум образцам), показывает, что введение магнитных модификаторов в структуру стекла приводит к смещению положения ИЭТ в нейтральную область от величины  $pH_{ИЭТ} = 1.75$  для базового стекла 8В-НТ до  $pH_{ИЭТ} = 3.19$  для содержащего магнетит стекла Fe-4-6. Отметим, что в исследованной области составов растворов небольшие положительные величины электрокинетического потенциала наблюдаются только для модифицированных силикатных стекол. Полученные результаты также показывают, что в кислой области pH электрокинетические характеристики никельсодержащих стекол близки к таковым для базового стекла, а в нейтральной области pH приближаются к характеристикам стекла Fe-4-6.

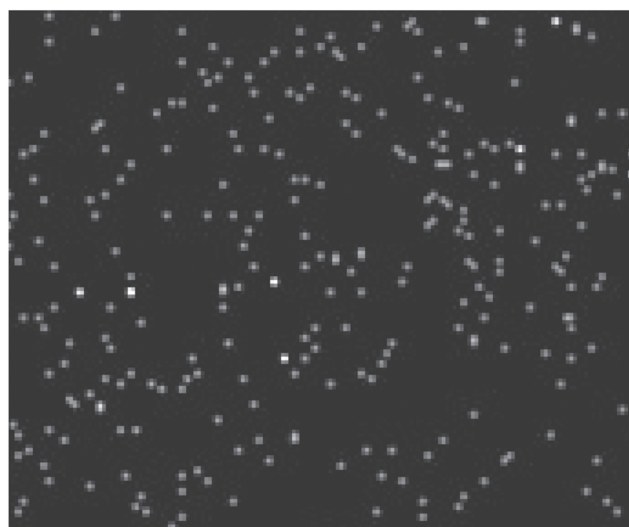
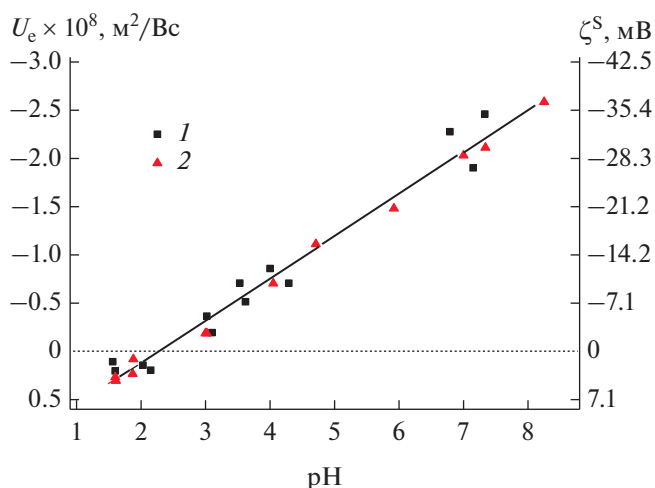


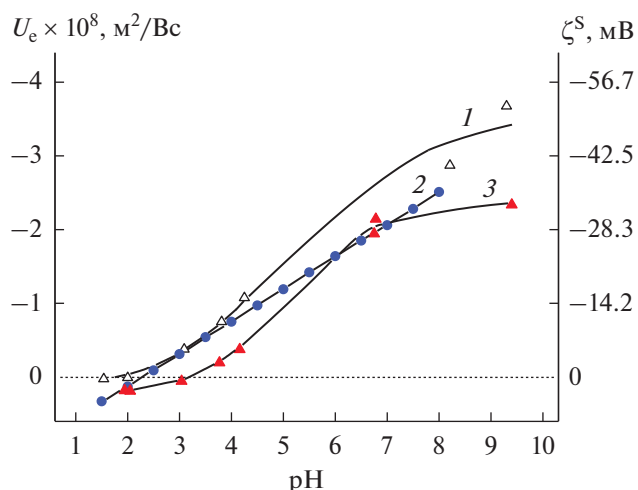
Рис. 6. Распределение никеля по поверхности образца Ni-2 МИП.



**Рис. 7.** Зависимость электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала частиц двухфазных никельсодержащих стеклообразных материалов от рН на фоне  $10^{-2}$  М раствора NaCl: 1 – Ni-1, 2 – Ni-2.

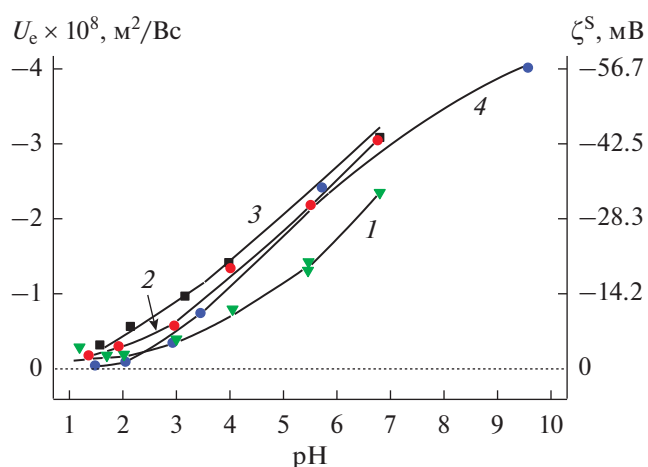
Величины электрофоретической подвижности частиц пористых стекол и полученных из них кварцоидов были измерены на фоне  $10^{-2}$  М растворов NaCl и  $\text{NaNO}_3$ . Поскольку во всей исследованной области рН силикатные поверхности, в том числе и мозаичные, содержащие вкрапления магнетита, заряжены отрицательно [31], то анионы являются коионами, влияние которых на характеристики поверхности незначительно, что дает нам право рассматривать нитрат натрия в качестве такого же индифферентного электролита, как и хлорид натрия. Анализ полученных результатов показывает (рис. 9), что для исследованных систем наблюдаются только отрицательные величины электрокинетического потенциала, а ИЭТ находятся в кислой области при  $\text{pH} < 1.5$ , что, по-видимому, связано с изменением химического состава стекол в процессе выщелачивания.

Отметим, что различия в электрофоретической подвижности пористых частиц и монолитных кварцоидных частиц одного химического состава должны быть связаны, в первую очередь, со структурой поверхностного слоя, поскольку влияние собственной проводимости частиц и электроосмоса в порах на электрофоретическую подвижность для аналогичных МИП-стекол (как базовых, так и содержащих магнетит) незначительно [31, 32]. Увеличение значений  $|\zeta^S|$  при переходе от стекла 8В-НТ МИП к кварцоиду при  $\text{pH} > 3$  может быть связано с изменением структуры межфазной поверхности при высокотемпературной обработке, вызвавшей изменение положения границы скольжения – ее приближение к поверхности частиц за счет спекания вторичного кремнезема, находившегося в поровом простран-

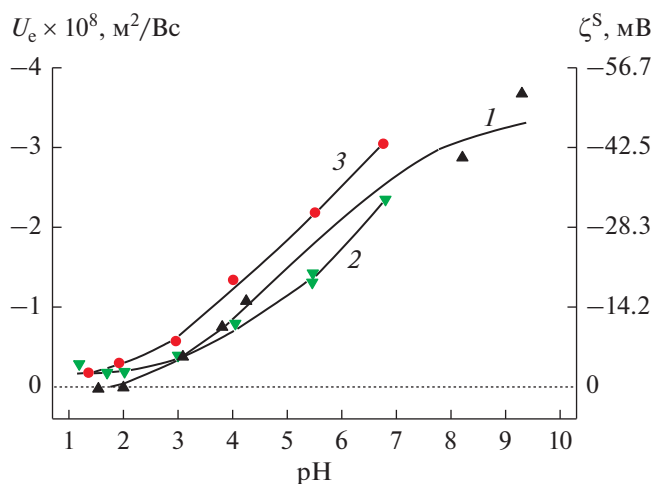


**Рис. 8.** Зависимости электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала частиц двухфазных стеклообразных материалов от рН на фоне  $10^{-2}$  М раствора NaCl: 1 – 8В-НТ МИП, 2 – Ni-1(2), 3 – Fe-4-6.

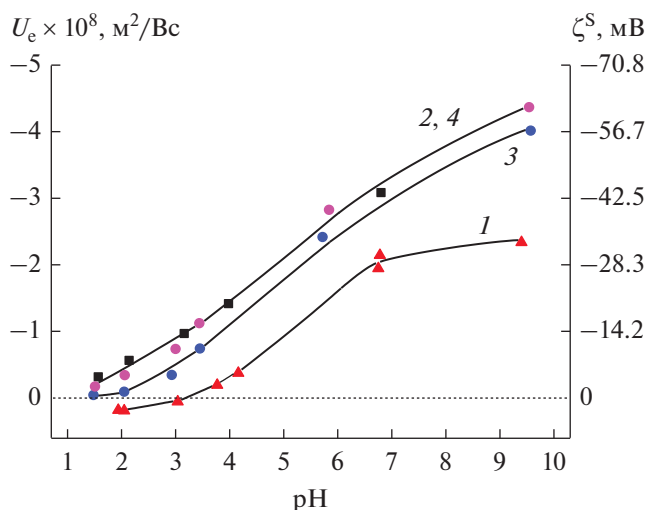
стве. Для материалов, содержащих магнетит, наблюдалась противоположная тенденция – термообработка приводила к уменьшению величин  $|\zeta^S|$  и сближению их со значениями электрокинетического потенциала силикатного кварцоида КС-8В-НТ. Возможно, что при термообработке, вследствие “сплавания” лакун, в которых до выщелачивания находился гематит, на поверхности кварцоида оставался преимущественно силикатный компонент материала.



**Рис. 9.** Зависимости электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала частиц стеклообразных материалов от рН на фоне  $10^{-2}$  М растворов электролитов. 1 – 8В-НТ МИП,  $\text{NaNO}_3$ ; 2 – КС-8В-НТ,  $\text{NaNO}_3$ ; 3 – Fe-4-6 МИП, NaCl; 4 – КС-Fe-4-6, NaCl.



**Рис. 10.** Зависимости электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала частиц стеклообразных силикатных материалов от рН на фоне  $10^{-2}$  М растворов электролитов. 1 – 8В-НТ, NaCl; 2 – 8В-НТ МИП, NaNO<sub>3</sub>; 3 – КС-8В-НТ, NaNO<sub>3</sub>.



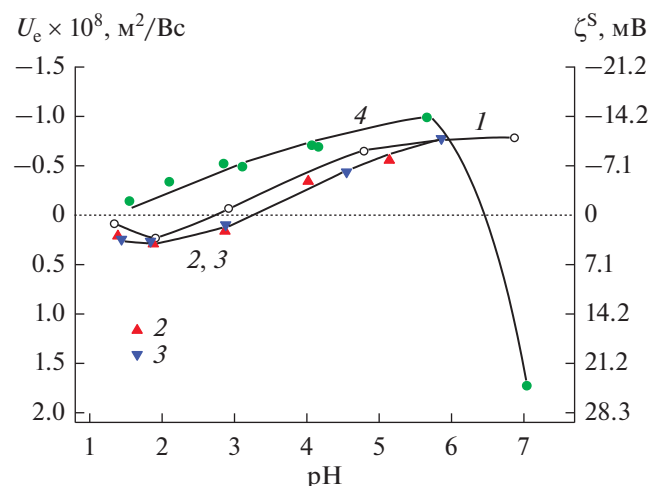
**Рис. 11.** Зависимости электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала частиц железосодержащих стеклообразных материалов от рН на фоне  $10^{-2}$  М раствора NaCl: 1 – Fe-4-6, 2 – Fe-4-6 МИП, 3 – КС-Fe-4-6, 4 – КС-Fe-4-7.

На рис. 10, 11 сопоставлены электрокинетические характеристики силикатных и железосодержащих стеклообразных материалов соответственно. Видно, что для силикатных материалов выщелачивание, т.е. изменение состава как материала в целом, так и его поверхностного слоя, приводит к смещению ИЭТ в кислую область, но величины электрокинетического потенциала двухфазного и пористого образцов остаются достаточно близкими во всей исследованной области рН. Термообработка пористого образца при неизменном составе материала приводит к росту абсолютных величин электрокинетического потенциала. Аналогичные изменения происходят и в случае образцов, содержащих магнетит, – после выщелачивания стекла в исследованной области составов электролита исчезает область положительных значений электрокинетического потенциала вследствие смещения ИЭТ в кислую область, а величины  $|\zeta^S|$  возрастают при рН = const. Для кварцоидных железосодержащих материалов при постоянном рН соотношение значений  $|\zeta^S|$  зависит от количества магнетита (табл. 2) – чем его больше, тем выше абсолютные значения  $\zeta^S$ .

Исследования электрокинетических характеристик силикатных и никельсодержащих стеклообразных материалов были проведены и в растворе хлорида никеля с ионной силой  $10^{-2}$  М, содержащем специфически сорбирующийся катион Ni<sup>2+</sup>. Постоянство ионной силы в растворах NaCl и NiCl<sub>2</sub> обеспечивает равенство приведенных толщин двойного электрического слоя  $\delta = \left[ \frac{F^2 \sum_i z_i^2 C_i}{\epsilon \epsilon_0 R T} \right]^{-1/2}$  ( $z_i$  – заряды ионов, входящих в состав электролита,  $C_i$  – их концентрации,

моль/м<sup>3</sup>) и позволяет сравнивать характеристики поверхности в присутствии противоионов с разной величиной заряда. Видно (рис. 12), что в присутствии специфически сорбирующихся катионов никеля ИЭТ двухфазного базового стекла смещается в нейтральную область (по сравнению с индифферентным электролитом) на единицу рН – до 2.75. Для никельсодержащих двухфазных стекол, как и в растворе хлорида натрия, наблюдаются близкие величины электрофоретической подвижности частиц, а ИЭТ в растворе NiCl<sub>2</sub> смещается в нейтральную область практически на единицу рН – до 3.26. Такие смещения положения ИЭТ характерны для поверхностей оксидов в присутствии специфически сорбирующихся катионов.

Что касается базового стекла 8В-НТ МИП, то в кислой области рН при малых отрицательных зарядах поверхности двухзарядный противоинион ведет себя практически как индифферентный: ИЭТ, как и в растворе NaCl, лежит в области значений рН, близких к 1. С ростом абсолютной величины поверхностного заряда при смещении рН в нейтральную область у поверхности быстро накапливаются двухзарядные положительные ионы, возрастает степень заполнения штерновского слоя, что приводит к появлению второй ИЭТ – при рН 6.46. Появление такой второй ИЭТ следует, по-видимому, ожидать и для никельсодержащих стекол в более щелочной области рН.



**Рис. 12.** Зависимости электрофоретической подвижности и электрокинетического потенциала частиц стеклообразных материалов от рН на фоне  $10^{-2}$  М раствора  $\text{NiCl}_2$ : 1 – 8В-НТ, 2 – Ni-1, 3 – Ni-2, 4 – 8В-НТ МИП [33].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы химический состав, структура и электрокинетические характеристики стеклообразных материалов – базовых силикатных стекол, а также стекол, модифицированных в процессе варки оксидами железа и никеля. Проанализированы зависимости положения ИЭТ и величин электрокинетического потенциала  $\zeta^S$  для частиц монолитных стеклообразных материалов (двухфазных стекол и кварцоидов) и микропористых образцов, полученных путем кислотного выщелачивания, от состава и структуры поверхности в растворе индифферентного электролита  $\text{NaCl}$ . Показано, что положительные области  $\zeta^S$  наблюдаются только для магнитных стеклообразных материалов, причем  $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$  возрастает в ряду базовое стекло 8В-НТ, никельсодержащие стекла Ni-1 и Ni-2, железосодержащее стекло Fe-4-6. Установлено, что термообработка микропористых образцов в процессе получения кварцоидов приводит к увеличению абсолютных величин электрокинетического потенциала для силикатных стекол и к их уменьшению для стекол, содержащих магнетит. Исследования электрокинетических характеристик двухфазных базового и никельсодержащего стекла в растворах хлорида никеля показали, что в присутствии специфически сорбирующихся двухзарядных катионов наблюдается смещение ИЭТ в нейтральную область рН.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Образцы исследуемых материалов и сведения об их составе получены в лаборатории физической химии

стекала ИХС РАН по госзаданию (тема № 0097-2019-0015), за что авторы благодарят сотрудников ИХС РАН Т.Г. Костыреву, Л.Ф. Дикую, Л.Н. Куриленко, Е.А. Семенову и М.А. Гирсову.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ “Нанотехнологии”, “Рентгенодифракционные методы исследования”, “Криогенный отдел”.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 20-03-00544а.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Антропова Т.В.* Неорганические функциональные стеклообразующие материалы на основе ликвидирующихся щелочноборосиликатных систем // ИХС РАН – 80 лет. Современные проблемы неорганической химии. Под ред. В.Я. Шевченко. СПб.: Арт-Экспресс, 2016. С. 117.
2. *Мазурин О.В., Роскова Г.П., Аверьянов В.И., Антропова Т.В.* Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л.: Наука, 1991.
3. *Liao M.-H., Chen D.-H.* // J. Mater. Chem. 2002. V. 12. P. 3654.
4. *Kikukawa T., Kuraoka K., Kawabe K., Yamashita M., Fukumi K., Hirao K., Yazawa T.* // J. Membr. Sci. 2005. V. 259. P. 161.
5. *Eerenstein W., Mathur N.D., Scott J.F.* // Nature. 2006. V. 442. P. 759.
6. *Martin J., Vazquez M., Hernandez-Velez M., Mijangos C.* // Nanotechnology. 2008. V. 19. P. 175304.
7. *Golosovsky I.V., Mirebeau I., Fauthic F., Kurdyukov D.A., Kumzerov Yu.A.* // Solid State Commun. 2007. V. 141. P. 178.
8. *Акбашев А.Р., Кауль А.Р.* // Успехи химии. 2011. Т. 80. С. 1211.
9. *Cizman A., Antropova T., Anfimova I., Drozdova I., Rysiakiewicz-Pasek E., Radojewska E.B., Poprawski R.* // J. Nanoparticle Res. 2013. V. 15. Article 1807.
10. *Cizman A., Marcinişzyn T., Rysiakiewicz-Pasek E., Sieradzki A., Antropova T.V., Poprawski R.* // Phase Transitions. 2013. V. 86. P. 910.
11. *Cizman A., Bednarski W., Antropova T.V., Pshenko O., Rysiakiewicz-Pasek E., Waplak S., Poprawski R.* // Composites. B. 2014. V. 64. P. 16.
12. *Пшенко О.А., Дроздова И.А., Полякова И.Г., Rogacki K., Cizman A., Poprawski R., Rysiakiewicz-Pasek E., Antropova T.V.* // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. С. 215.
13. *Пшенко О.А., Антропова Т.В., Арсентьев М.Ю., Дроздова И.А.* // Физика и химия стекла. 2015. Т. 41. С. 687.



14. *Конон М.В.* Фазовое разделение и физико-химические свойства стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Дис. ... канд. хим. наук. СПб.: ИХС РАН, 2016.
15. *Пшенко О.А.* Синтез, структура и свойства диэлектрических и ферромагнитных пористых стекол и композитов со свойствами сегнетоэлектриков и мультиферроиков на их основе. Дис. ... канд. хим. наук. СПб.: ИХС РАН, 2017.
16. *Chang Y.-C., Chen D.-H.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 28. P. 446.
17. *Cheong S.-W., Mostovoy M.* // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. P. 13.
18. *Hua M., Zhang S., Pan B., Zhang W., Lv L., Zhang Q.* // *J. Hazard. Mater.* 2012. V. 211–212. P. 317.
19. *Rybak A., Kaszuwara W.* // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 648. P. 205.
20. *Cizman A., Rogacki K., Rysiakiewicz-Pasek E., Antropova T., Pshenko O., Poprawski R.* // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 649. P. 447.
21. *Podoyunitsyn S.N., Sorokina O.N., Kovarski A.L.* // *J. Magn. Magn. Mater.* 2016. V. 397. P. 51.
22. *Ермакова Л.Э., Антропова Т.В., Волкова А.В., Кузнецова А.С., Гринкевич Е.А., Анфимова И.Н.* // *Физика и химия стекла.* 2018. Т. 44. С. 346.
23. *Ермакова Л.Э., Кузнецова А.С., Антропова Т.В., Волкова А.В., Анфимова И.Н.* // *Коллоид. журн.* 2020. Т. 82. С. 310.
24. *Полуэктов Н.С.* Методы анализа по фотометрии пламени. М.: Химия, 1967.
25. *Пирютко М.М., Бенедиктова-Лодочникова Н.В.* // *Журн. аналит. химии.* 1970. Т. 25. С. 136.
26. *Пирютко М.М., Бенедиктова Н.В., Корсак Л.Ф.* // *Стекло и керамика.* 1981. № 8. С. 30.
27. *Васильев В.П.* Аналитическая химия. Кн. 1. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. М.: Дрофа, 2004.
28. *Ermakova L.E., Kuznetsova A.S., Volkova A.V., Antropova T.V.* // *Colloids Surf. A.* 2019. V. 576. P. 91.
29. *Ермакова Л.Э., Гринкевич Е.А., Волкова А.В., Антропова Т.В.* // *Коллоид. журн.* 2018. Т. 80. С. 518.
30. *Rysiakiewicz-Pasek E., Cizman A., Antropova T., Gorokhovatsky Y., Pshenko O., Fomicheva E., Drozdova I.* // *Mater. Chem. Phys.* 2020. V. 243. Article 122585.
31. *Ермакова Л.Э., Гринкевич Е.А., Волкова А.В., Кузнецова А.С., Куриленко Л.Н., Антропова Т.В.* // *Коллоид. журн.* 2019. Т. 81. С. 306.
32. *Ермакова Л.Э., Волкова А.В., Антропова Т.В., Жуков А.Н.* // *Коллоид. журн.* 2015. Т. 77. С. 302.
33. *Ермакова Л.Э., Кузнецова А.С., Антропова Т.В., Волкова А.В.* // *Коллоид. журн.* 2021. Т. 83.