

УДК 541.135.4+541.118

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО СТЕКЛА

Гавронская Ю.Ю., Пак В.Н.

*Российский государственный педагогический университет им А.И. Герцена,
Санкт-Петербург, e-mail: gavronskaya@yandex.ru*

Рассмотрена природа пористых стекол как класса твердых наноструктурированных кремнеземных систем. Систематизированы сведения о способах направленного синтеза пористых стекол с заданными размерами и объемом пор. Практические рекомендации основаны на опыте работы с пористыми стеклами, полученными на основе натриево-боросиликатных систем. Научное обоснование синтеза ПС базируется на теории метастабильной ликвации в стеклообразующих оксидных системах, физико-химической модели взаимодействия склонных к ликвации стекол с водными растворами кислот и сведений о кинетике травления щелочью. Широкие возможности для получения пористых стекол с заданными параметрами пористой структуры делают их уникальными объектами для исследования размерных явлений и создания новых материалов. Приведены сведения о некоторых свойствах (транспортных, электроповерхностных) пористых стекол, а также об использовании пористых стекол в качестве матриц для получения материалов, обладающих необходимыми оптическими, электрическими, сенсорными и другими свойствами.

Ключевые слова: пористое стекло, наноструктурированные материалы, кремнеземные материалы

NANOSTRUCTURED MATERIALS BASED ON POROUS GLASS

Gavronskaya Y.Y., Pak V.N.

Herzen State Pedagogical University of Russia, St. Petersburg, e-mail: gavronskaya@yandex.ru

The nature of porous glasses (PGs) as solid nanostructured silica materials is considered. Information about directed synthesis of PGs with pre-determined pore size and volume is systemized. Practical recommendations generalize the experience of work with PGs and their preparation methods from sodium-boron-silica glasses. Scientific foundations of PGs synthesis are revealed based on the theory of meta-stable liquation in the glass-forming oxide systems, physical-chemical models of their interaction with acids as well as the knowledge of their subsequent etching with alkali. Wide preparation possibilities of PGs with pre-determined pore structure parameters make them the unique objects for the investigation of the size-dependent phenomena and new type of materials preparation. The examples illustrate PGs applications in membrane transport as well as the matrixes for synthesis of nanostructured materials with specific optical, electrical and sensing properties.

Keywords: porous glass, preparation methods, nanostructured materials, size dependent properties

Пористые стекла (ПС) представляют собой класс твердых наноструктурированных кремнеземных систем. Каркас ПС почти полностью (на 96%) состоит из SiO_2 , что обуславливает их физические и химические свойства. Пространственная структура характеризуется наличием сквозных разветвленных пор с узким распределением по размерам. В зависимости от способа синтеза радиус пор ПС может составлять от нескольких ангстрем до сотен нанометров, а объемная доля порового пространства достигает 70%. Уникальность ПС состоит в сочетании свойств, которые выгодно отличают его от других пористых материалов. За счет кремнеземного каркаса ПС способны сохранять форму и размеры исходного стекла. Чистота кремнеземной матрицы обеспечивает ее оптические характеристики, а также хорошую устойчивость к химическим, температурным и биологическим воздействиям. Развитая пористая структура и состояние кремнезема на границе раздела фаз обуславливают использование ПС в качестве адсорбентов и разделительных мембран. ПС интенсивно используются в качестве «нанореакторов» для синтеза

различных веществ в поровом пространстве, что служит основой для получения композиционных материалов с размерно-зависимыми свойствами. При спекании ПС по специальным температурно-временным режимам (до закрытия пор) образуются кварцоподобные стекла. Благодаря своим свойствам пористое стекло нашло применение в различных отраслях науки и техники и остается широко востребованным материалом. Промышленное производство ряда ПС с жестко заданными структурными характеристиками организовано американской фирмой «Corning» под маркой «Porous Vycor Glass», однако для исследовательских целей синтез ПС в виде пластин, гранул или порошков осуществляется преимущественно в лабораторных условиях.

Получение ПС

Научное обоснование синтеза ПС базируется на теории метастабильной ликвации в стеклообразующих оксидных системах, физико-химической модели взаимодействия склонных к ликвации стекол с водными растворами кислот и сведений о кинетике травления ПС щелочью. Исследование этих

процессов лежит в основе системы управления структурой ПС [8]. Соответственно, в процессе получения ПС можно выделить несколько основных этапов, в числе которых основными являются: термообработка исходного стекла, кислотное и щелочное травление (рисунок).

боросиликатные стекла состава (% мол.): 60–80 SiO_2 ; 20–35 B_2O_3 ; 4–12 Na_2O . При содержании оксида кремния менее 60% в процессе кислотной обработки образуется порошок ПС; при еще меньшем содержании SiO_2 в исходном составе (менее 50–55%) пористый продукт не может быть

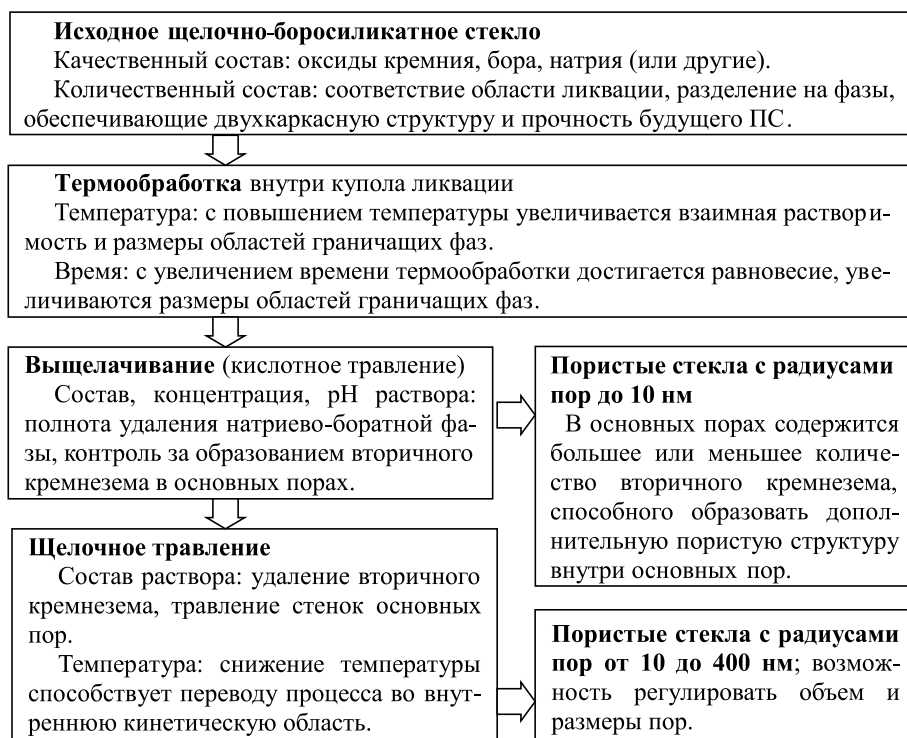


Схема получения пористых стекол

Термообработка исходного стекла проводится для получения заготовки, состоящей из двух взаимопроникающих фаз – кремнеземной и щелочно-боратной. Первая станет прочным остовом (скелетом) ПС, а вторая будет пронизывать первую, создавая пространство будущих пор. На следующем этапе получения ПС химически нестойкая щелочно-боратная фаза будет растворена под воздействием специальных реагентов, оставляя сквозные полости в кремнеземном каркасе.

Принципиально важен состав исходного стекла, определяющий принципиальную возможность разделения расплава на взаимопроникающие фазы. Необходимым условием является содержание в исходном составе количества SiO_2 , достаточного для образования непрерывной пространственной сетки, и оксидов натрия и бора – для формирования непрерывного порового пространства в конечном продукте. Для получения ПС, сохраняющих форму исходной заготовки, используют натриево-

получен из-за разрушения кремнеземного каркаса при травлении.

Основная часть описанных ниже исследований проведена на стеклах одного состава и режима термообработки. Исходным для получения ПС служило натриево-боросиликатное (НБС) стекло марки ДВ-1 состава 7 Na_2O , 23 B_2O_3 , 70 SiO_2 (по синтезу, мол. %), термообработанное при 530 °C в течение 70–72 ч, затем при 465 °C в течение 3–4 часов (ДВ-1М для получения ПС с диаметром пор до 10 нм), либо еще дополнительно при 650 °C в течение 30 ч (ДВ-1Ш для получения ПС с диаметром пор более 10 нм).

Ликвация НБС – процесс образования гетерогенной термодинамически неустойчивой системы. Стремление к термодинамическому равновесию приводит к росту взаимной растворимости кремнезема в натриево-боратной фазе (значительно зависит от температуры) и натриево-боратного компонента в кремнеземной фазе (слабо зависит от температуры). Указанный процесс

протекает с относительно высокой скоростью. Существенно медленнее происходит изменение размеров областей неоднородности (изотермическая переконденсация). Изменение времени и температуры термообработки позволяет прогнозировать состав и размеры фаз [3, 14]

Отметим, что размеры пор ПС будут полностью соответствовать размерам ликвационных каналов химически нестойкой натриево-боратной фазы только в том случае, если при травлении нестойкая фаза извлечена полностью [5]. Если же в ее составе присутствует значительное количество SiO_2 (а это характерно для стекол, выдержанных при высоких температурах – выше 585°C для стандартного НБС стекла), то при кислотной обработке его часть может остаться внутри основных каналов; при этом вторичный кремнезем играет самостоятельную роль в структуре продуктов выщелачивания.

Выщелачивание (кислотное травление) заключается в растворении и удалении оксидов натрия и бора щелочно-боратной фазы и образования системы сквозных пор в кремнеземном каркасе; скорость выщелачивания имеет максимум при концентрации 0,1–0,3 М для сильных минеральных кислот. Наличие в основных порах осажденных продуктов усложняет кинетику выщелачивания, которое рассматривается как смешанный диффузионно-кинетический процесс. Обобщение данных о механизме и кинетике позволяет сделать вывод о значительно более существенном влиянии условий кислотного травления не на размер и объем основных пор [6], а на отложение в них вторичного кремнезема и обусловленную им внутреннюю структуру. При этом важнейшим результатом оказывается полное извлечение натриево-боратных компонентов с достижением однородной сквозной пористости образца.

Щелочное травление призвано, во-первых, обеспечить постепенное растворение и удаление вторичного кремнезема, что сопровождается увеличением объемов и радиусов пор вплоть до величин, определяемых составом и условиями термообработки исходного стекла. На этом этапе «вскрываются» эффективные радиусы пор, соответствующие размерам ликвационных каналов натриево-боратной фазы. Во-вторых, дополнительное воздействие щелочи приводит к полному растворению стенок кремнеземного каркаса и соответствующему дальнейшему увеличению размера пор и объемной пористости ПС. Размеры кремнеземной фазы превосходят размеры ликвационных каналов более чем в 2,5 раза, что позволяет

увеличивать размер пор травлением стенок примерно вдвое. Для равномерного травления с целью получения однородно-пористых пластин процесс должен проходить во внутренней кинетической области, то есть скорость диффузии травящего агента в пространство пор должна превышать скорость его расходования в реакции травления. В [4] проведено аналитическое определение граничных условий (температура, толщина обрабатываемой пластины, начальный радиус пор) щелочной обработки пластин во внутренней кинетической области, установлены значения константы скорости травления кремнеземного каркаса и коэффициента диффузии щелочи в порах при различных температурах, а также минимального радиуса пор, при котором соблюдаются условия для пластин ПС различной толщины. Скорость травления стенок составляет около 0,2 нм в час, что удобно для управления структурой продукта. Травление можно проводить до достижения значений объемной пористости 0,7–0,75 см³/см³; в дальнейшем заготовки ПС теряют механическую прочность, размер пор при этом может увеличиться до двух- или трехкратного значения по сравнению с размером натриево-боратных областей.

Сочетание режимов термообработки и химического травления дает широкие возможности для получения ПС с заданными параметрами пористой структуры, что делает их уникальными объектами для исследования размерных явлений и создания новых материалов.

Диффузионный массоперенос в мембранах из пористого стекла

Мембранные технологии отнесены сегодня к разряду важнейших направлений научно-технического прогресса. Решение важнейших задач промышленного, экологического, медицинского и других направлений подразумевает разработку эффективных мембран, имеющих каналы направленно регулируемого диаметра в нанометровом диапазоне значений. В перечень требований, предъявляемых к мембранам, входят, кроме того, механическая прочность, химическая и радиационная устойчивость. Большинству указанных требований удовлетворяют ПС-мембраны. Скорость диффузии электролитов в нанопористых стеклянных мембранах, как правило, заметно ниже, чем в свободных растворах [1, 2]. Ограничение массопереноса в мембранах из пористого стекла связывают с существованием структурированных граничных слоев воды на кремнеземной поверхности. Соответственно, для ряда систем «ПС – водный раствор

электролита» была установлена экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии D от радиуса транспортных каналов $r_p D = D_0 \exp(-K_p/r_p)$, где D_0 соответствует коэффициенту диффузии при условии $r_p \rightarrow \infty$, а параметр K_p характеризует эффективную толщину пристеночного слоя воды с ограниченной диффузией электролитов. При этом неоднократно отмечалось специфическое проявление солей в разрушении слоя с измененной структурой. Определяемые указанным действием особенности диффузионного транспорта в ПС исследованы, главным образом, в рядах катионов, в том числе, щелочных и щелочно-земельных металлов [1, 2, 8].

Способы синтеза веществ в ПС

В случае пластинок ПС со сквозной пористостью может быть успешно использована процедура «пошагового наращивания», обеспечивающая заданное содержание гостевых веществ в носителе [11, 12, 14]. Так, нанесение большинства оксидов на стенки каналов ПС–мембран можно осуществить путем пропитки водными растворами подходящих солей с последующим их термическим разложением. Содержание оксидов в носителе за один «шаг» нанесения (Q) определяется объемом пор ПС (V_p) и уверенно регулируется концентрацией пропиточного раствора: $Q = c \cdot V_p \cdot \gamma$, где $\gamma \leq 1$ (величина, характерная для разного типа стекол) отражает степень заполнения раствором пространства пор. По аналогии осуществляется регулируемое «пошаговое накопление» сульфидов металлов путем повторения операций насыщения ПС растворами хлоридов/нитратов с последующей обработкой в парах сероводорода и отмывкой образующейся кислоты [10]. Наряду с указанными способами используются и другие, в том числе введение в ПС двух (и более) компонентов с последующей реакцией между ними [14], метод молекулярного наслаивания, восстановление водородом, формирование комплексных соединений [9].

Представленные ниже результаты получены в большинстве случаев с использованием в качестве носителя ПС с преимущественным радиусом сквозных пор 4,5 нм, объемом порового пространства 0,16 см³/г и удельной поверхностью 80 м²/г [6].

Оптические свойства систем «вещество в ПС»

Спектры переноса заряда. Размерные изменения спектров отчетливо проявляются по мере пошагового наращивания оксидных наночастиц в ПС [12]. Так, по-

лосы переноса заряда V_2O_5 отражают возбуждение электронов верхних занятых $2p$ -орбиталей кислорода на вакантные $3d$ -уровни ванадия(V). Объединение ванадийоксидных полиэдров в наночастицы в ходе пошагового наращивания оксида в ПС сопровождается увеличением числа состояний системы и усилением π -сопряжения связей V-O-V, что приводит к быстрому сближению полос указанных донорных и акцепторных состояний. Соответственно, смещение спектров в ряду образцов системы V_2O_5 /ПС наблюдается в узком интервале составов с приближением к спектру массивного оксида. Результаты, близкие по происхождению и величинам регистрируемых смещений полос переноса заряда, получены в случае систем MoO_3 /ПС [14], CdS /ПС [9].

Фотохромизм. В ряду образцов системы MoO_3 /ПС [14] УФ-облучение пластинок с низким содержанием капсулированного оксида не изменяет прозрачности в видимой области. Продолжение пошагового накопления MoO_3 вызывает усиление фотохромизма, и при достижении содержания оксида $\sim 20,0$ мкмоль/г фотовосстановление $Mo(VI) \rightarrow Mo(V)$ протекает глубоко и быстро с достижением сплошного поглощения в видимой области. Причиной стабилизации укрупненных молибден(V)оксидных наночастиц служит делокализация $4d^1$ -электронов за счет обменных взаимодействий $Mo(V) \cdots Mo(V)$. Энергетический вклад в устойчивость восстановленного состояния возрастает с увеличением области сопряжения.

Фотолюминесценция. На роль гостевых веществ в ПС обоснованно претендуют соединения редкоземельных элементов, обладающие ярко выраженной люминесценцией. Так, в ряду образцов системы $EuCl_3$ /ПС [13], малые частицы проявляют свойства, отличающие их от поликристаллического аналога. На высокую симметрию координационного окружения Eu^{3+} в наночастицах указывает резкое увеличение интенсивности полосы сверхчувствительного ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ перехода относительно магнитодипольного ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$; размерным фактором определяется и слабое концентрационное тушение люминесценции. В итоге длительность красного свечения в системе $EuCl_3$ /ПС достигает 230 мкс (80–90 мкс для массивного $EuCl_3$), а интенсивность люминесценции при содержании частиц в ПС $\sim 0,02\%$ масс. оказывается в несколько раз выше, чем в случае массивной соли. Аналогичные по смыслу результаты получены и в системе $TbCl_3$ /ПС, обеспечивающей зеленую люминесценцию [9].

Эффективность сенсibilизации люминесценции европия в капсулированных наночастицах переменного состава $x\text{Eu}_2\text{O}_3 \cdot y\text{TiO}_2$ показана в [13]. При увеличении мольного содержания TiO_2 от $y = 0,1$ до оптимального отношения $x/y = 1/5$ время жизни возбужденного состояния Eu^{3+} достигает 430 мкс, а интенсивность свечения возрастает более чем на порядок.

Электрические свойства систем «вещество в ПС»

Оксиды в ПС. По мере возрастания содержания оксида меди(II) в ПС с радиусом каналов 70 нм [9] на начальном участке наблюдается плавный рост проводимости σ , переходящий в резкий скачок в области формирования монослойной структуры в результате спонтанного перехода оксида в сопряженное состояние. Формирование двумерной структуры оксида подтверждено методами спектроскопии и рентгеновской дифракции. Образование множественных «якорных» связей с носителем $-\text{Si}-\text{O}-\text{Cu}-$ и «мостиков» $-\text{Cu}-\text{O}-\text{Cu}-$ в ходе сопряжения оксидных полиэдров в тангенциальном направлении оказывается энергетически предпочтительным по сравнению с нормальным (относительно поверхности) направлением роста. Подобные, однако, менее выраженные зависимости проявляются в системах $\text{CoO}/\text{ПС}$ и $\text{NiO}/\text{ПС}$ [12]. Механизм проводимости, включающий инжекцию электронов с электрода и их перенос по сопряженным связям $-\text{M}-\text{O}-\text{M}-$, позволяет объяснить значительное снижение проводимости в ряду $\sigma_{\text{CuO}} \gg \sigma_{\text{CoO}} > \sigma_{\text{NiO}}$.

Твердые электролиты на основе ПС. Введение в ПС фосфорной кислоты, предварительно обезвоженной при 200 °С, позволило получить композит, в котором проводимость осуществляется по известному механизму переноса протонов $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^- \cdot \text{H}_3\text{PO}_4\text{H}^+$ устойчиво сохраняется на уровне $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ в интервале 100–200 °С. Существенное улучшение параметров достигнуто путем насыщения ПС при 450 °С раствором/расплавом с мольным отношением 1/1,5 дигидроортофосфата цезия к ортофосфорной кислоте [7]. Высокие равновесные значения протонной проводимости полученного композита $(\text{CsH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,5\text{H}_3\text{PO}_4)/\text{ПС}$ слабо зависят от пористой структуры носителей и хорошо воспроизводятся в режиме многократного повышения/снижения температуры в интервале 100–230 °С.

Приведенные результаты дают предварительное представление о возможностях использования ПС для изучения особенностей состояния и свойств гостевых ве-

ществ и получения новых материалов. Размерным фактором определяются: спектры переноса заряда в ряду образцов системы $\text{V}_2\text{O}_5/\text{ПС}$; фотохромизм в системе $\text{MoO}_3/\text{ПС}$; интенсивность люминесценции в системе $\text{EuCl}_3/\text{ПС}$; эффективность сенсibilизации люминесценции европия в ПС оксидом титана (IV); активация люминесценции капсулированного β -дикетонатного комплекса европия водой; характер изменения электрической проводимости оксидов в режиме их «пошагового наращивания» в ПС; высокий уровень протонной проводимости композитов $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{ПС}$ и $(\text{CsH}_2\text{PO}_4 \cdot 1,5\text{H}_3\text{PO}_4)/\text{ПС}$ при температуре выше 100 °С.

Таким образом, приведенные результаты систематизируют необходимые сведения о природе, способах получения и регулирования структуры ПС, их транспортных свойствах, использовании ПС в качестве носителей для изучения размерных зависимостей строения и свойств веществ, получения новых материалов с необходимыми свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания.

Список литературы

1. Акужаева Г.С., Гавронская Ю.Ю., Пак В.Н. Размерные и концентрационные зависимости диффузии водных растворов нитратов щелочноземельных металлов в мембранах из пористого стекла // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, № 6. – С. 870–874.
2. Акужаева Г.С., Чайка С.В., Гавронская Ю.Ю., Пак В.Н. Сравнительная характеристика диффузионной подвижности водных растворов солей кальция в мембранах из пористого стекла // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, № 5. – С. 711.
3. Антропова Т.В., Дроздова И.А. Влияние условий получения пористых стекол на их структуру // Физика и химия стекла. – 1995. – Т. 21, № 2. – С. 199–209.
4. Буркат Т.М., Добычин Д.П. Макрокинетика травления пористого стекла щелочью // Физика и химия стекла. – 1992. – Т. 18, № 2. – С. 129–140.
5. Добычин Д.П. Возможности управления структурой пористых стекол // Журнал прикладной химии. – 1962. – Т. 35. – С. 51–55.
6. Любавин М.В., Буркат Т.М., Пак В.Н. Синтез кремнеземных мембран с заданными параметрами пористой структуры // Неорганические материалы. – Т. 44, № 2. – С. 248–252.
7. Любавин М.В., Гавронская Ю.Ю., Голов О.В., Пак В.Н. Твердые электролиты на основе пористых стекол, насыщенных раствором дигидроортофосфата цезия в ортофосфорной кислоте // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, № 7. – С. 1189–1191.
8. Пак В.Н., Гавронская Ю.Ю., Буркат Т.М. Пористые стекла и наноструктурированные материалы на их основе: монография. – СПб.: Изд-во РГПУ им А.И. Герцена, 2013. – 129 с.
9. Пак В.Н., Левкин А.Н. Оптические свойства наночастиц сульфидов цинка и кадмия в пористом стекле // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. – 2008. – № 10. – С. 73–85.

10. Пак В.Н., Непомнящий А.Б., Буркат Т.М., Малькова С.В. Диффузия водных растворов CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в мембранах из пористого стекла // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, № 12. – С. 1959–1962.
11. Пак В.Н., Суханов С.В. Оптические свойства пористого стекла, модифицированного оксидом ванадия (V) // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, № 8. – С. 1241–1244.
12. Пак В.Н., Формус Д.В., Шилов С.М. Электрическая проводимость пористого стекла, модифицированного оксидами двухвалентных кобальта, никеля и меди // Журнал общей химии. – 2013. – Т. 83, № 4. – С. 543–545.
13. Петушков А.А., Шилов С.М., Пузык М.В., Пак В.Н. Сенсибилизация люминесценции Eu^{3+} оксидом титана(IV) в составе наночастиц в пористом стекле // Физика и химия стекла. – 2006. – Т. 32, № 3. – С. 416–422.
14. Суханов С.В., Пак В.Н., Шилов С.М. Фотохромные свойства пористых стекол, модифицированных оксидом молибдена (VI) // Неорганические материалы. – 2004. – Т. 40, № 4. – С. 498–500.
15. Роскова Г.П., Цехомская Т.С. Использование ликвационных явлений для создания стекол и материалов с заданными свойствами // Физика и химия стекла. – 1981. – Т. 7, № 5. – С. 513–534.
7. Ljubavin M.V., Gavronskaia Ju.Ju., Golov O.V., Pak V.N. Tverdye jelektrolity na os-nove poristykh stekol, nasyshhennykh rastvorom digidroortofosfata cezija v ortofosfornoj kislothe // Zhurnal prikladnoj himii. 2012. T. 85, no. 7. pp. 1189–1191.
8. Pak V.N., Gavronskaia Ju.Ju., Burkat T.M. Poristye stekla i nanostrukturirovannye materialy na ih osnove: monografiia. SPb.: Izd-vo RGPU im A.I. Gercena, 2013. 129 p.
9. Pak V.N., Levkin A.N. Opticheskie svoystva nanochastic sul'fidov cinka i kadmija v poristom stekle // Izvestiia RGPU im. A.I. Gercena. 2008. no. 10. pp. 73–85.
10. Pak V.N., Nepomnjashhij A.B., Burkat T.M., Mal'kova S.V. Diffuziia vodnykh rastvorov CoCl_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ v membranah iz poristogo stekla // Zhurnal prikladnoj himii. 2002. T. 75, no. 12. pp. 1959–1962.
11. Pak V.N., Suhanov S.V. Opticheskie svoystva poristogo stekla, modifitsirovannogo oksidom vanadiia (V) // Zhurnal prikladnoj himii. 2003. T. 76, no. 8. pp. 1241–1244.
12. Pak V.N., Formus D.V., Shilov S.M. Jelektricheskaja provodimost' poristogo stekla, modifitsirovannogo oksidami dvuhvalentnykh kobal'ta, nikelja i medi // Zhurnal obshhej himii. 2013. T. 83, no. 4. pp. 543–545.
13. Petushkov A.A., Shilov S.M., Puzyk M.V., Pak V.N. Sensibilizatsiia luminescencii Eu^{3+} oksidom titana(IV) v sostave nanochastic v poristom stekle // Fizika i himiia stekla. 2006. T. 32, no. 3. pp. 416–422.
14. Suhanov S.V., Pak V.N., Shilov S.M. Fotohromnye svoystva poristykh stekol, modifitsirovannykh oksidami molibdena (VI) // Neorganicheskie materialy. 2004. T. 40, no. 4. pp. 498–500.
15. Roskova G.P., Cehomskaia T.S. Ispol'zovanie likvacionnykh javlenij dlia sozdaniia stekol i materialov s zadannyimi svoystvami // Fizika i himiia stekla. 1981. T. 7, no. 5. pp. 513–534.
1. Akuzhaeva G.S., Gavronskaia Ju.Ju., Pak V.N. Razmernye i koncentracionnye zavisimosti diffuzii vodnykh rastvorov nitratov shhelochnozemel'nykh metallov v membranah iz poristogo stekla // Zhurnal prikladnoj himii. 2012. T. 85, no. 6. pp. 870–874.
2. Akuzhaeva G.S., Chajka S.V., Gavronskaia Ju.Ju., Pak V.N. Sravnitel'naja harakteristika diffuzionnoj podvizhnosti vodnykh rastvorov solej kal'cija v membranah iz poristogo stekla // Zhurnal prikladnoj himii. 2013. T. 86, no. 5. pp. 711.
3. Antropova T.V., Drozdova I.A. Vliianie uslovij poluchenija poristykh stekol na ih strukturu // Fizika i himiia stekla. 1995. T. 21, no. 2. pp. 199–209.
4. Burkat T.M., Dobyichin D.P. Makrokinetika travleniia poristogo stekla shheloch'ju // Fizika i himiia stekla. 1992. T. 18, no. 2. pp. 129–140.
5. Dobyichin D.P. Vozmozhnosti upravleniia strukturoj poristykh stekol // Zhurnal prikladnoj himii. 1962. T. 35. pp. 51–55.
6. Ljubavin M.V., Burkat T.M., Pak V.N. Sintez kremnezemnykh membran s zadannymi parametrami poristoj struktury // Neorganicheskie materialy. T. 44, no. 2. pp. 248–252.

References

Рецензенты:

Бойцова Т.Б., д.х.н., профессор, профессор кафедры неорганической химии РГПУ им. А.И. Герцена, г. Санкт-Петербург;

Сашина Е.С., д.х.н., профессор кафедры теоретической и прикладной химии Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна, г. Санкт-Петербург.

Работа поступила в редакцию 04.02.2015.