

PACS numbers: 76.60.Pc, 78.30.Jw, 81.07.Pr, 81.16.-c, 81.20.Ka, 81.70.Pg, 82.56.-b

## Синтез сферичних частинок кремнезему з тиосечовинними комплексотвірними групами в їх поверхневому шарі

Г. І. Назарчук, І. В. Мельник, О. С. Папаяніна\*, Ю. Л. Зуб

*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 17,  
03164 Київ, Україна*

*\*Інститут фізико-органічної хімії і хімії вугілля НАН України,  
вул. Р. Люксембург, 70,  
83114 Донецьк, Україна*

З використанням Штоберової методи в етанол-аміачному розчині синтезовано сферичні частинки кремнезему з тиосечовинними комплексотвірними групами. Їх присутність підтверджується даними ІЧ- й ЯМР-спектроскопій та елементного аналізу. Однак за даних умов синтезу вміст функціональних груп (0,2–0,7 ммоль/г) виявився меншим від очікуваного на основі співвідношення алкоксисиланів, що реагують. Встановлено, що збільшення часу перемішування розчину (з 2 до 12 год.) практично не впливає на середній розмір частинок, які утворюються під час синтезу (270 нм). Однак на розмір субмікронних частинок можна впливати варіюванням співвідношення компонентів, що реагують, порядку їх введення та зміною температури реакційного розчину.

The spherical silica particles are synthesized with thiourea complexing groups using the Stober method in ethanol–ammonia solutions. The presence of functional groups is consistent with the data of IR and NMR spectroscopies, and elemental analysis. However, under such conditions of synthesis, the content of functional groups (0.2–0.7 mmol/g) is lower than expected, based on the ratio of the reacting alkoxy silanes. As determined, increasing mixing time of reaction solution (from 2 to 12 hours) has virtually no effect on the average size of particles formed during the synthesis (270 nm). However, the size of submicron particles can be influenced by varying the ratio of the reacting components, the order of their introduction, and the temperature of the solution.

С использованием метода Штобера в этанол-аммиачном растворе синтезированы сферические частицы кремнезёма с тиомочевинными комплексобразующими группами. Их присутствие подтверждается данными ИК- и ЯМР-спектроскопий и элементным анализом. Однако при данных усло-

виях синтеза содержание функциональных групп (0,2–0,7 ммоль/г) оказалось меньше ожидаемого на основе соотношения реагирующих алкоксисиланов. Установлено, что увеличение времени перемешивания раствора (с 2 до 12 ч) практически не влияет на средний размер частиц, которые образуются при синтезе (270 нм). Однако на размер субмикронных частиц можно влиять, варьируя соотношение реагирующих компонентов, порядок их введения и изменяя температуру реакционного раствора.

**Ключові слова:** кремнезем, Штоберова метода, субмікронні частинки, тіосечовинні комплексотвірні групи.

*(Отримано 22 листопада 2013 р.)*

## 1. ВСТУП

Сферичні монодисперсні кремнеземні частинки привернули увагу дослідників ще в 90-х роках минулого століття у зв'язку з достатньо простим методом їх одержання та широкими перспективами застосування в оптиці [1], медицині [2], при виготовленні кераміки [3].

На початку нинішнього століття було зроблено спроби синтезу — з використанням одно- та двостадійних методик — нано- та мікросферичних частинок кремнезему з функціональним поверхневим шаром і запропоновано їх використання як сорбентів і каталізаторів [4, 5]. Переважно функціональний шар у таких мікросферах складається з простих комплексотвірних груп, наприклад,  $-SH$  чи  $-NH_2$ .

В даному повідомленні розглядається спосіб одержання сферичних кремнеземних частинок, які в поверхневому шарі містять набагато складніші комплексотвірні групи  $\equiv Si(CH_2)_3NHC(S)NHC_2H_5$ . Носії з тіосечовинними групами давно себе зарекомендували як ефективні сорбенти іонів важких металів [6, 7]. Відома Штоберова метода уможливорює в середовищі амонійного лугу одержувати наночастинки кремнезему сферичної форми, однак для синтезу функціоналізованих сферичних частинок з використанням одностадійної Штоберової методики необхідне внесення змін в оригінальну методику. Зрозуміло, що співвідношення тетраетоксисилану та трифункціонального силану, з одного боку, має бути таким, що забезпечить гідротермальну і механічну стабільність як самої частинки, так і її поверхневого шару. Отже, у цьому співвідношенні частка тетраетоксисилану має бути значною.

Однак, з другого боку, в такому разі буде спостерігатися суттєве зменшення вмісту комплексотвірних груп, що призведе до втрати певних важливих властивостей одержаних функціоналізованих наночастинок. Попри це, сферичні органокремнеземні частинки

розміром в декілька сотень нанометрів або мікрометровою розміру знайшли використання, наприклад, в хроматографії [8–10]. Однак кількість праць, де описано одержання функціоналізованих нано- і субмікročастинок, дотепер обмежена. Наприклад, тільки одну працю присвячено наночастинкам з тіосечовинними групами [11], однак для створення такого шару в якості вихідних використовували наночастинок з 3-амінопропільними групами. Насамкінець, мало праць, де розглядаються чинники, які впливають на розмір функціоналізованих наночастинок, вміст комплексотвірних груп, склад і стійкість поверхневого шару тощо. Тому для кожного нового трифункціонального силану необхідно окремо підбирати умови синтезу.

Мета даної роботи — встановити основні чинники, використовуючи яких можна вести спрямований синтез нано- чи то субмікросферичних частинок з функціональними групами складу  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$ .

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для одержання зразків використовували наступні речовини: тетраетоксисилан,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (ТЕОС, 98%, Aldrich); трифункціональний силан складу  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$  (ЕТСС), синтез якого описано в [12]; абсолютизований етанол; розчин аміаку, 25% (ч.д.а., «Макрохім», Україна).

**Методики синтезу сферичних частинок.** Зразок SN1 (ТЕОС/ЕТСС = 3/1 (мол.)). При постійному перемішуванні до 20 см<sup>3</sup> етанолу додавали 3,4 см<sup>3</sup> (0,015 моль) ТЕОС. 1,54 г (0,005 моль) ЕТСС розчиняли в 20 см<sup>3</sup> етанолу і доливали до розчину ТЕОС. Через 10 хв. перемішування до прозорого розчину додавали 10 см<sup>3</sup> 25% розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Спостерігалася поява наростаючої опалесценції. Через 2 год. перемішування при кімнатній температурі одержаний осад відцентрифугували (10 хв., 6 тис. об./хв.). Процедуру повторювали тричі, кожного разу заливаючи нову порцію етанолу (25 см<sup>3</sup>) та обробляючи ультразвуком протягом 3 хв. Осад сушили у вакуумі: 1 год. — при кімнатній температурі, 1 год. — при 50°C, 4 год. — при 80°C. Вихід білого порошкоподібного матеріалу складав 1,02 г.

Зразок SN2 (ТЕОС/ЕТСС = 3/1). Синтез виконували аналогічно до попереднього зразка; різниця полягала у введенні компонентів: до ТЕОС спочатку додавали 25% розчин  $\text{NH}_4\text{OH}$  (при цьому спостерігалася поява опалесценції), а потім — розчин ЕТСС. Вихід складав 1,1 г.

Зразок SN3 (ТЕОС/ЕТСС = 6/1). Синтез виконували аналогічно до зразка SN1, використовуючи 6,8 см<sup>3</sup> (0,03 моль) ТЕОС. Вихід складав 2,66 г.

Зразок SN4 (ТЕОС/ЕТСС = 6/1). Синтез виконували аналогічно до

зразка SN2, використовуючи  $6,8 \text{ см}^3$  (0,03 моль) ТЕОС. Вихід склав 1,2 г.

Зразок SN5 (ТЕОС/ЕТСС = 6/1). Синтез виконували аналогічно до зразка SN3, однак час перемішування склав 12 год. Вихід — 2,12 г.

Зразок SN6 (ТЕОС/ЕТСС = 6/1). Синтез виконували аналогічно до зразка SN1, використовуючи  $6,8 \text{ см}^3$  (0,03 моль) ТЕОС. Крім того, час перемішування склав 12 год., а температура розчину підтримувалася при  $40^\circ\text{C}$ . Вихід — 1,98 г.

ІЧ-спектри пропускання записували на спектрометрі Thermo Nicolet Nexus FTIR в області  $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ . Для оброблення спектрів використовувалося програмне забезпечення фірми-постачальника. ІЧ спектри відбиття в цій же області записували з використанням пристрою 'SMART Collector' при роздільчій здатності  $4 \text{ см}^{-1}$ . Зразки змішували з попередньо прожареним KBr (spectroscopy, 'Aldrich') у співвідношенні зразок/KBr 1:30.

Твердотільні спектри ЯМР були одержані на спектрометрі Bruker Avance II 400 ( $^{13}\text{C}$  100 МГц,  $^1\text{H}$  400 МГц). Частота обертання зразків у 4 мм роторі (з  $\text{ZrO}_2$ ) становила 10 кГц. Як стандарт використовували DSS (натрієва сіль 3-триметилсиліл-1-пропансульфокислоти). Спектри на ядрах  $^{13}\text{C}$  та  $^{29}\text{Si}$  були записані в умовах кросполяризації. Довжина імпульсу для цих ядер складала 2,5 та 3 мкс відповідно, час контакту — 3 та 2 мкс, кількість сканів — 768–2300 та 640–1024, релаксаційний проміжок становив 5 с для обох ядер.

Повний термічний аналіз синтезованих матеріалів було здійснено на дериватографі системи Паулік–Паулік–Ердей (Q-1500D) в інтервалі температур  $20\text{--}1000^\circ\text{C}$  при швидкості нагрівання  $5^\circ/\text{хв}$ . Термоваги мали чутливість  $\pm 0,1 \text{ мг}$ , чутливість ДТА — 1/5, ДТГ — 1/5, ТГ — 100. Наважку речовини для аналізу ретельно розтирали в агатовій ступі. Повний термічний аналіз у всіх випадках виконували на повітрі у відкритих тиглях, щоб забезпечити повне згоряння функціональних груп.

Морфологію зразків вивчали за допомогою сканівного електронного мікроскопа JSM 6060 LA (Jeol, Токуо, Япон) в режимі вторинних електронів з пришвидшувальною напругою 30 кВ. Для одержання мікрофотографій зразки монтували на поверхні предметного столика з попередньо нанесеним адгезійним покриттям. Для попередження накопичування поверхневого заряду і одержання контрастного зображення на поверхню зразків наносили тонкий суцільний шар золота методом катодного розпорощення.

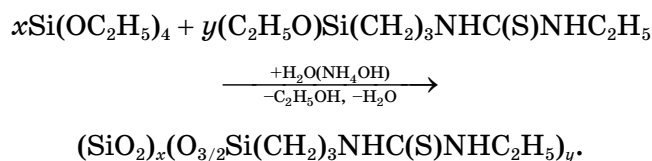
Елементний аналіз синтезованих зразків виконано в аналітичній лабораторії ІОХ НАН України.

Розрахунки значень питомої поверхні  $S_{\text{пит}}$  зразків виконували з використанням ізотерм низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту, одержані на сорбтометрі 'Kelvin-1042'. Зразки попередньо

дегазували в потоці гелію при 80°C протягом 6 год. Питому поверхню зразків визначали методом БЕТ [13].

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для синтезу сферичних кремнеземних наночастинок, як правило, використовують Штоберову методу, суть якої полягає в тому, що гідроліз і поліконденсація алкоксисиланів перебігають у аміачно-танольному розчині [14]. Аналогічне середовище було використано нами при одержанні кремнеземних частинок, що містять в поверхневому шарі комплексотвірну групу  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$ . Схема синтезу таких матеріалів з використанням двокомпонентної (за алкоксисиланами) системи представлено нижче:



Під час синтезу варіювалися наступні умови: співвідношення компонентів, що реагують, порядок їх введення, час перемішування розчину та його температура. Спочатку слід зазначити, що з перерахованих чинників на вміст тіосечовинних лігандів помітно впливає тільки час перемішування реакційного розчину (табл., зразок SN5). Однак навіть після 12 год. перемішування вміст функціональних груп майже в 3 рази менший від вмісту, розрахованого з мольного співвідношення алкоксисиланів, що реагують. У випадку інших зразків він ще менший (див. табл.).

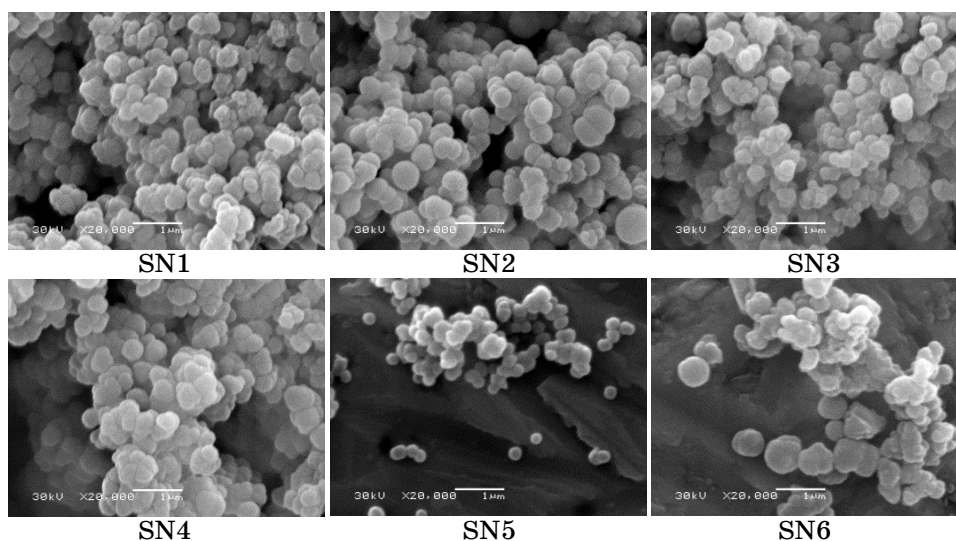
Мікрофотографії, одержані за допомогою СЕМ, свідчать, що в обраних умовах синтезу для всіх зразків дійсно спостерігається утворення сферичних частинок (рис. 1). З використанням цих фотографій було оцінено середній розмір частинок в одержаних матеріалах, який представлено в табл. З цієї таблиці видно, що зі збільшенням часу перемішування середній діаметр частинок практично не змінюється (порівнюючи зразки SN3 та SN5). Але підвищення температури реакційного середовища обумовлює зростання розміру сферичних частинок — від 260 нм (SN5) до 400 нм (SN6).

Порядок введення реагентів також впливає на розмір частинок. Так, фактично попередній гідроліз ТЕОС призводить до зростання на 70–100 нм середнього діаметра частинок (див. табл., порівнюючи зразки SN1 та SN3 відповідно зі зразками SN2 та SN4). В той же час зростання концентрації ТЕОС призводить до деякого його зменшення (порівнюючи зразки SN1 та SN2 відповідно зі зразками SN3 та SN4).

ТАБЛИЦЯ. Умови синтезу та деякі характеристики синтезованих зразків.

Зразок	Співвідношення ТБООС/ЕТСС (мол.)	Час перемішування, год.	Температура синтезу, °С	$S_{\text{шт.}}, \text{м}^2/\text{г}$	$^1C_{\text{C=S}},$ ммоль/г	$^2C_{\text{C=S}},$ ммоль/г	$^3C_{\text{C=S}},$ ммоль/г	Середній розмір частинок, нм
SN1	0,015/0,005	2	15°C	19	2,7	0,2	0,8	300
SN2	0,015/0,005	2	15°C	11	2,7	0,2	0,5	400
SN3	0,03/0,005	2	15°C	15	1,8	0,3	0,6	270
SN4	0,03/0,005	2	15°C	9	1,8	0,4	0,6	340
SN5	0,03/0,005	12	15°C	17	1,8	0,7	0,7	260
SN6	0,03/0,005	12	40°C	10	1,8	0,4	0,6	400

Примітка: <sup>1</sup>розраховано з мольного співвідношення алкоксисиланів, що реагують; <sup>2</sup>розраховано з даних елементного аналізу на сірку; <sup>3</sup>розраховано з даних термогравіметричного аналізу.



**Рис. 1.** Мікрофотографії субмікросферичних частинок кремнезему, одержаних за допомогою СЕМ.

В цілому можна сказати, що у використаних умовах синтезу введення більшої за геометричними розмірами функціональної групи обумовлює утворення частинок меншого розміру в порівнянні зі сферичними частинками кремнезему, які містять у поверхневому шарі 3-меркаптопропільні групи [15].

Слід зазначити, що у відсутності ТЕОС утворення частинок у розглянутих системах не спостерігається. Це побічно свідчить про те, що одержані субмікронні частинки містять тіосечовинні лігандні угруповання. Присутність функціональних груп узгоджується і з результатами термогравіметричного аналізу. Так, аналіз термоаналітичної кривої для зразка SN3 (рис. 2) показав, що в інтервалі 100–130°C (максимум при  $\sim 110^\circ\text{C}$ ) спостерігається втрата маси, обумовлена видаленням залишків сорбованої води та етанолу. Причому на кривій ДТА в цій області ендотермічний ефект відсутній, що обумовлено компенсувальними процесами конденсації залишкових силанольних груп. На кривій ДТГ в інтервалі 200–300°C спостерігається присутність одного чітко вираженого ендотермічного ефекту (з максимумом при  $\cong 260^\circ\text{C}$ ) і фіксується більш значна втрата маси, яка, найімовірніше, відповідає видаленню (вочевидь, з окисненням) невеликих тіолвмісних фрагментів (типу  $\text{H}_2\text{S}$  та  $\text{CH}_3\text{SH}$  [16]). Нарешті, втрата маси вище 520°C відповідає повному вигорянню залишків органічної частини. З цим пов'язана поява на кривих ДТА екзотермічного ефекту. Коли порівнювати вміст функціональних груп, розрахований на основі втрати маси для зразків

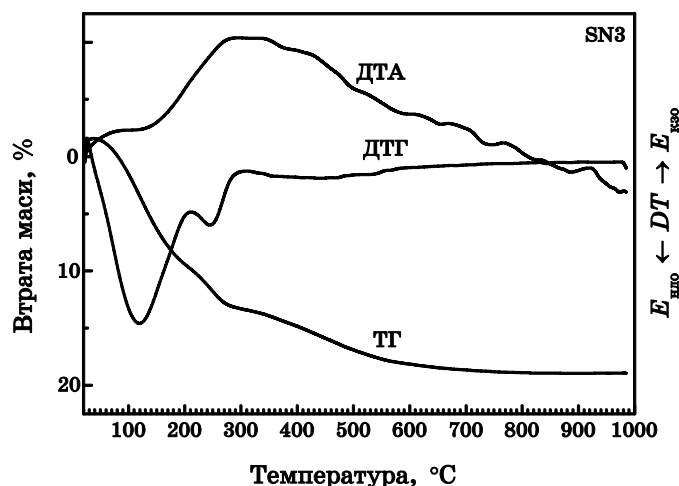


Рис. 2. Термоаналітичні криві для зразка SN3.

SN1–SN4 тільки в інтервалі 200–300°C, з їх вмістом, розрахованим на основі даних елементного аналізу на сірку (див. таблицю), можна зробити висновок, що в першому випадку він завжди завищений. Це свідчить про присутність інших груп органічного походження.

Наявність функціональної групи  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$  в одержаних матеріалах підтверджено даними ІЧ-спектроскопії (рис. 3). Так, ІЧ-спектри всіх синтезованих зразків містять біля  $1566\text{ cm}^{-1}$  гостру смугу поглинання середньої інтенсивності, яку можна віднести до коливання  $\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$  тіосечовинного фрагменту  $-\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}-$  [17]. Всі спектри також містять найбільш інтенсивну смугу поглинання з височастотним плечем в області  $1000-1200\text{ cm}^{-1}$ . Її появу можна пов'язати з утворенням тривимірного полісилоксанового каркаса, що несе карбофункціональні групи [18]. Цікаво, що ІЧ спектри всіх зразків не змінюються після оброблення їх наважок (0,05 г) протягом доби в  $20\text{ cm}^3$  0,1 М азотної кислоти. Збереження складу тіосечовинного угруповання під час такого оброблення свідчить про високу гідролітичну стійкість поверхневого шару синтезованих матеріалів [19].

Розглянемо твердотільні спектри ЯМР синтезованих частинок на прикладі зразка SN3 з метою, по-перше, встановлення природи і складу структурних одиниць, які знаходяться в їх поверхневому шарі, а, по-друге, з метою встановлення складу структурних одиниць, які утворюють каркас цих сферичних частинок. У  $^{29}\text{Si}$  КП/ОМК ЯМР-спектрі зразка SN3 (рис. 4) спостерігається три сигнали при  $-92,6$ ,  $-102,1$  і  $-111,0$  м.ч., які відносяться до атома кремнію, зв'язаного силоксановими зв'язками з двома ( $Q^2$ ), трьома ( $Q^3$ ) і



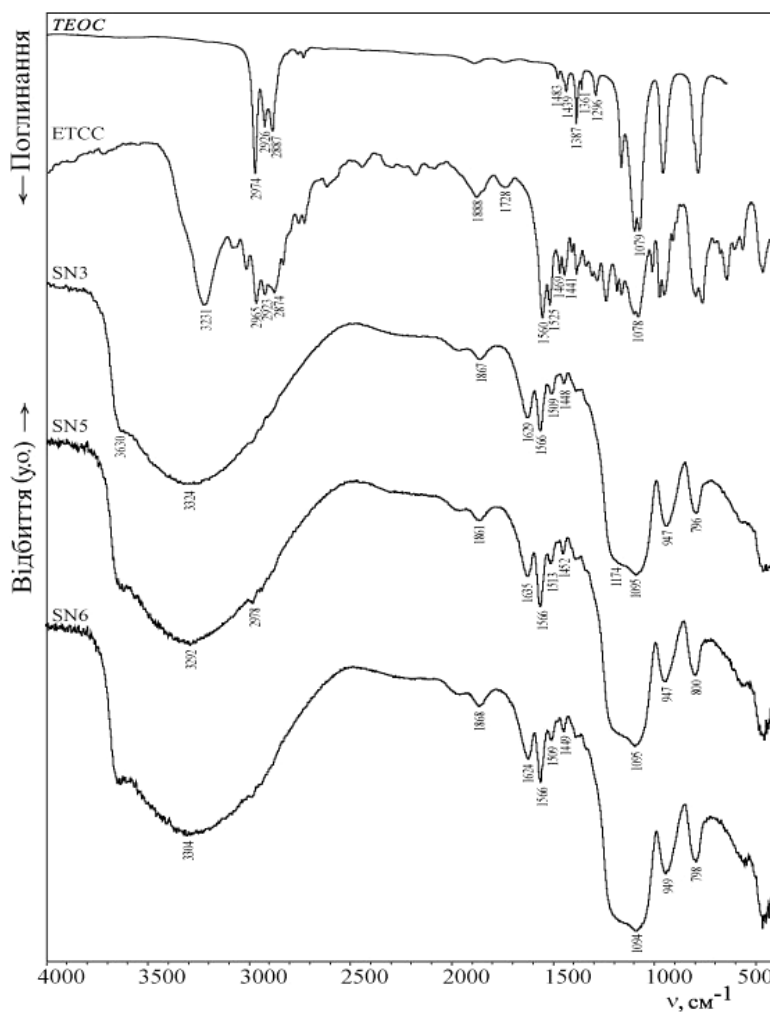
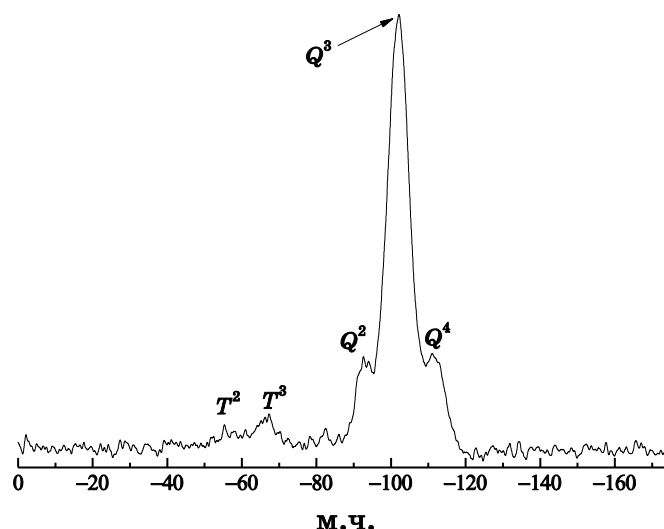


Рис. 3. ІЧ-спектри вихідних алкоксисиланів та деяких синтезованих субмікросферичних частинок.

чотирма ( $Q^4$ ) іншими атомами кремнію відповідно. Малоінтенсивні сигнали, які спостерігаються при  $-67$  і  $-57$  м.ч., відносяться відповідно до структурних одиниць типу  $T^3$  і  $T^2$ . В цих структурних одиницях атом Si зв'язаний силосановими зв'язками відповідно з трьома або двома атомами кремнію:  $(\equiv\text{SiO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$  чи  $(\equiv\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OR})[(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5]$  ( $R\text{QH}$  чи  $\text{C}_2\text{H}_5$ ).

На рисунку 5 представлено  $^{13}\text{C}$  КП/ОМК ЯМР-спектр зразка SN3. Він містить сигнал при  $182,4$  м.ч., який належить атому вуглецю тіосечовинної групи  $>\text{C}=\text{S}$ . Інші сигнали, які спостерігаються в цьому спектрі, можна віднести наступним чином:  $10,9$  ( $\text{SiCH}_2$ ),  $15,8$

Рис. 4.  $^{29}\text{Si}$  КП/ОМК ЯМР-спектр зразка SN3.

( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 23,7 ( $\text{SiCH}_2\text{CH}_2$ ), 42,4 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}$ ), 48,0 ( $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{N}$ ). Отже, одержані субмікронні частинки містять комплексотвірну групу складу  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$ . Цей висновок повністю узгоджується з даними ІЧ-спектроскопії. Крім того, в спектрі  $^{13}\text{C}$  КП/ОМК ЯМР зразка SN3 спостерігаються ще два сигнали при 19,3 і 62,2 м.ч. (рис. 5), які відносяться відповідно до атомів вуглецю  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$  і  $\text{CH}_2\text{O}$  етоксисилільної групи, тобто в обраних умовах синтезу спостерігається неповний перебіг реакції гідролітичної поліконденсації.

#### 4. ВИСНОВКИ

Встановлено, що в етанольно-аміачному розчині, який використано для синтезу частинок, трифункціональний силан не утворює окремої фази. Однак використання поряд з ним ТЕОС — згідно з даними ІЧ- та ЯМР-спектроскопії, а також елементного аналізу — призводить до утворення сферичних частинок кремнезему субмікронного розміру, що містять тіосечовинні угруповання. В той же час за даних умов синтезу вміст комплексотвірних груп помітно менший в порівнянні з очікуваним на основі співвідношення алкоксисиланів, що реагують. Виявилось, що час перемішування практично не впливає на середній розмір частинок, які утворюються під час синтезу. Однак на розмір субмікронних частинок можна впливати, варіюючи співвідношення компонентів, що реагують, порядок їх введення та змінюючи температуру розчину.

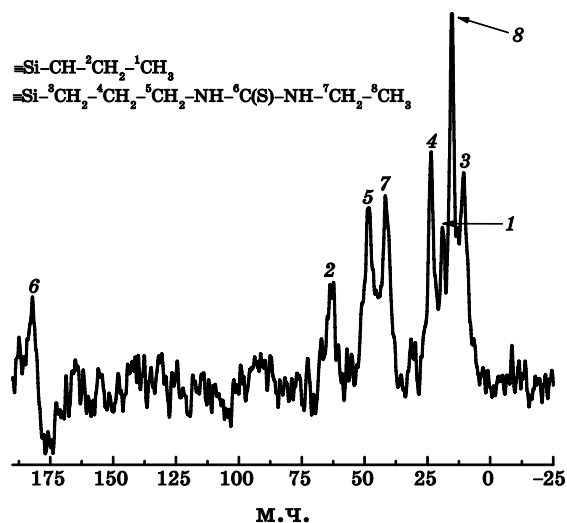


Рис. 5.  $^{13}\text{C}$  КП/ОМК ЯМР-спектр зразка SN3.

Автори висловлюють подяку ДЦНТП «Нанотехнології та наноматеріали» (проект № 6.22.5.42) за фінансову підтримку цієї роботи.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. A. Beganskiene et al., *Materials Science–Poland*, **25**, No. 3: 817 (2007).
2. C. Barbe et al., *Adv. Mater.*, **16**, No. 20: 1959 (2004).
3. Y. Zhang et al., *Talanta*, **81**: 824 (2010).
4. R. Rostamian et al., *Chemical Engineering Journal*, **171**: 1004 (2011).
5. Z. Wu et al., *Journal of Colloid and Interface Science*, **304**: 119 (2006).
6. Yu. L. Zub, O. I. Gona, A. A. Chuiko, N. A. Yaroshenko, and A. Dabrowski, *Funct. Mater.*, **13**, No. 2: 274 (2006).
7. G. I. Nazarchuk, I. V. Melnyk, Yu. L. Zub, O. I. Mokridina, and A. I. Vezentsev, *Journal of Colloid and Interface Science*, **389**: 115 (2013).
8. P. Sae-oui, Ch. Sirisinha, U. Thepsuwan, and K. Hatthapanit, *European Polymer Journal*, **43**: 185 (2007).
9. Y. D. Liu, B. M. Lee, J. E. Kim, H. J. Choi, T.-S. Park, and S.-W. Booh, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **397**: 80 (2012).
10. R. Qu, Y. Zhanga, W. Qu, Ch. Sun, J. Chen, Y. Ping, H. Chen, and Y. Niu, *Chemical Engineering Journal*, **219**: 51 (2013).
11. F. J. V. E. Oliveira, E. C. da Silva Filho, M. A. Melo Jr., and C. Airoidi, *Surface Science*, **603**: 2200 (2009).
12. I. V. Melnyk, O. V. Ljashenko, Yu. L. Zub, A. A. Chuiko, D. Kauzi, and J. Predieri, *Zhurnal Obshchej Khimii*, **74**, No. 11: 1782 (2004) (in Russian).
13. J. S. Brunauer, P. H. Emmet, and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**: 309 (1938).
14. W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**: 62 (1968).

15. G. I. Nazarchuk, I. V. Melnyk, and Yu. L. Zub, *Chemistry Journal of Moldova*, **7**, No. 1: 157 (2012).
16. L. P. Finn and I. B. Slinjakova, *Kolloidnyj Zhurnal*, **37**, No. 4: 723 (1975) (in Russian).
17. A. Van Blaaderen, *Journal of Colloid and Interface Science*, **156**: 1 (1993).
18. K. A. Jensen and P. H. Nielsen, *Acta Chem. Scand.*, **20**: 597 (1966).
19. N. V. Kel'cev, *Osnovy Adsorbtsionnoy Tekhniki* (Moscow: Khimiya: 1984) (in Russian).