

PACS numbers: 68.37.Hk, 81.16.Rf, 82.45.Aa, 82.45.Hk, 82.45.Qr, 82.45.Yz, 82.47.Wx

## Получение электролизом в двухслойных ваннах наноструктурированных осадков золота и серебра

Л. Ф. Козин, А. К. Богданова, Н. Ф. Захарченко

*Институт общей и неорганической химии им. В. И. Вернадского НАН Украины,  
просп. Академика Палладина, 32/34,  
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Исследованы кинетика и механизм химического растворения серебра в тиокарбамидных растворах с окислителем (FeIII) и электрохимического восстановления из двухслойной водно-органической системы в гидродинамических условиях (120 об/мин) выполнения процесса электролиза с получением сфероидных наноразмерных частиц серебра. Изучены кинетические закономерности процесса анодного растворения золота в кислых тиокарбамидных растворах с целью получения электролитов для выделения золота; рассчитаны кинетические параметры процесса и описан его механизм. Получены сфероидные наноразмерные катодные осадки золота и серебра. Методом растровой электронной микроскопии изучена топография полученных катодных осадков золота и серебра и подтверждена их наноразмерная структура. Для получения наноструктурированных катодных осадков золота и серебра в промышленных масштабах разработана конструкция электролизёра для работы с двухслойными водно-органическими электролитами.

Досліджено кінетику і механізм хемічного розчинення срібла у тиокарбамідних розчинах з окиснювачем (FeIII) і електрохімічного відновлення з двошарової водно-органічної системи в гідродинамічних умовах (120 об/хв.) виконання процесу електролізу з одержанням сфероїдних нанорозмірних частинок срібла. Вивчено кінетичні закономірності процесу анодного розчинення золота у кислих тиокарбамідних розчинах з метою одержання електролітів для виділення золота; розраховано кінетичні параметри процесу і описано його механізм. Одержано сфероїдні нанорозмірні катодні осади золота і срібла. Методом растрової електронної мікроскопії вивчено топографію одержаних катодних осадів золота і срібла і підтверджено їх нанорозмірну структуру. Для одержання наноструктурованих катодних осадів золота і срібла в промислових масштабах розроблено конструкцію електролізера для роботи з двошаровими водно-органічними електролітами.

The kinetics and mechanism of the chemical dissolution of silver in thiocar-

bamide solutions with an oxidant (FeIII) and electroreduction from a two-layer water–organic system under hydrodynamic electrolysis conditions (120 rpm) to obtain spheroidal nanosize silver particles are investigated. The kinetic laws governing the process of anodic dissolution of gold in acid thiocarbamide solutions to fabricate electrolytes for gold deposition are studied; the kinetic parameters of the process are calculated, and its mechanism is described. Spheroidal nanoscale gold and silver cathode deposits are obtained. The topography of the gold and silver cathode deposits obtained is studied by scanning electron microscopy, and their nanostructure is confirmed. To produce nanostructured gold and silver cathode deposits on an industrial scale, a design of electrolyser for work with two-layer water–organic electrolytes is developed.

**Ключевые слова:** наноматериалы, получение, свойства, золото, серебро, электрохимия, электролиз, двухслойные электролиты, электролизёры.

*(Получено 18 октября 2010 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Мировой научно-технический производственный комплекс в настоящее время находится на пороге нанореволюции. Если XX век характеризовался прогрессом в макротехнологиях в химии, физике, металлургии и энергетике, то XXI век будет характеризоваться революционными достижениями в нанохимии, нанофизике, нанотехнологиях — нанометаллургии, нанохимических технологиях, наноэлектронике, наноэлектрохимических технологиях, в технологиях получения наноструктурированных металлов, материалов и др. В 2005 г. спрос на услуги мирового рынка нанотехнологий составил 100 млрд. долл., то по прогнозам к 2010 г. объём мирового производства нанотехнологий составит 500 млрд. долл., а к 2015 г. — превысит 1 трлн. долл. [1, 2]. Основными видами наноматериалов являются наноразмерные кристаллические порошки или нанесённые нанослои металлов с заданными свойствами, сплавов, неорганических или органических соединений. Известно 9 методов получения наноразмерных кристаллических порошков [3]. К ним относятся следующие: термический газофазный синтез путём конденсации паров металлов, неорганических и органических соединений; плазмохимический синтез, осаждение из коллоидных растворов; термическое разложение и восстановление соединений; механосинтез, детонационный синтез и электровзрыв, упорядочение нестехиометрических соединений, синтез высокодисперсных оксидов в жидких металлах, самораспространяющийся высокотемпературный синтез.

В природе существуют наноразмерные частицы золота [3], которые называют невидимым золотом, поскольку их можно обнаружить только с помощью электронного микроскопа, сканирующего микроскопа (SEM), просвечивающей электронной микроскопии

(ТЕМ), протонного микроскопа (PIXE), лазерного микроскопа (TOF-LIMS) и др. [4]. Парадокс с невидимым золотом заключается в том, что в рудах его содержание может достигать больших величин. Например, в рудах месторождения золота Фэйрвью (ЮАР) содержится 1400 г/т Au и 9,6% мышьяка, Кармин (США) — 4000 г/т Au и 13% As, Гетчелл (США) — 2400 г/т Au и 11,3% As, Битзе-Скример (США) — 3000 г/т Au и 10% As [5]. Золото извлекают из руд даже при содержании 0,1 г/т Au (кучное выщелачивание) и даже 3–5 г/т Au (метод гравитационного обогащения).

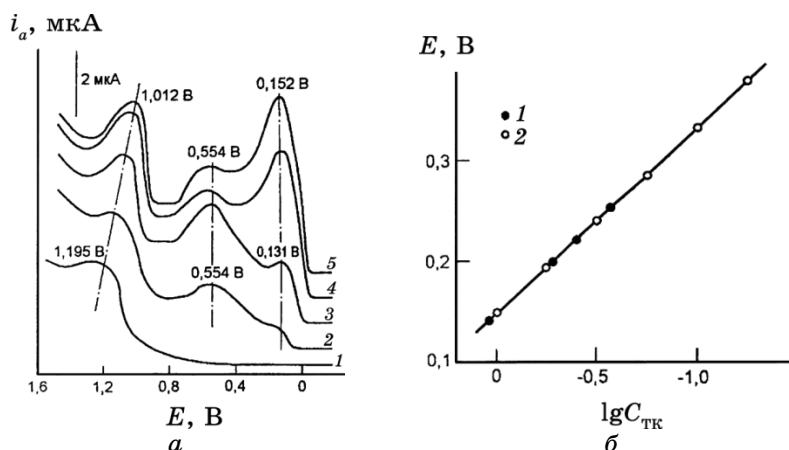
## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нами разработан электрохимический метод получения наноразмерных частиц золота и серебра в двухслойных ваннах с водно-органическими электролитами с золотыми или серебряными электродами и катодами из инертного материала (никель, титан, вольфрам, молибден). Для приготовления серебряносодержащего водного электролита использовали растворы, содержащие 0,046 моля Fe(III) при pH 1,0–1,15 и переменные концентрации тиокарбамида  $SC(NH_2)_2$  (0,025–0,50 М) с использованием пластины серебра с площадью 6,0 см<sup>2</sup>.

Для приготовления золотосодержащих электролитов металлическое золото растворяли электролизом в растворе тиокарбамида. С целью определения оптимальных условий электролитического растворения золота предварительно определяли кинетические параметры и механизм электроокисления золота в сернокислых растворах тиокарбамида методом вольтамперометрии на стационарном и вращающемся электродах. Исследования выполняли на полярографе ПУ-1 в ячейке, снабжённой электродом из 99,999% Au с площадью 0,0301 см<sup>2</sup>. Вспомогательным электродом служил платиновый электрод, а электродом сравнения — хлоридсеребряный электрод с  $E = 0,2224$  В относительно нормального водородного электрода при 298 К. Все значения потенциалов в статье приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Для получения катодных наноструктурированных осадков золота использовали растворы золота(I) с концентрацией  $3 \cdot 10^{-3}$  М, полученные анодным растворением пластинки золота с площадью 4 см<sup>2</sup> в растворах 0,5 М ТК. Все эксперименты проводили в герметических стеклянных ячейках из стекла «пирекс» в токе инертного газа — аргона высокой чистоты, которым продували растворы в течение 10 мин.

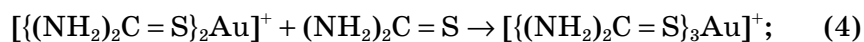
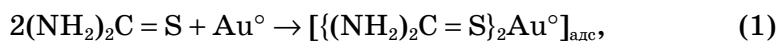
## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Золото.** О кинетике электроокисления золота в растворах ТК судили

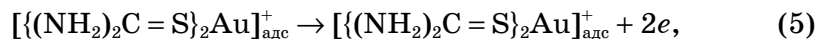


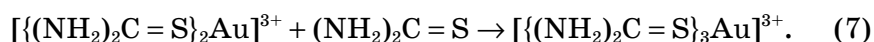
**Рис. 1.** Зависимость величин анодного пика электродного процесса электроокисления золота от потенциала электрода при концентрации тиокарбамида  $C_{\text{ТК}} = 2,81 \cdot 10^{-3}$  М (1 —  $\tau = 3-10$  мин, 2 —  $\tau = 6-7$  мин) и  $C_{\text{ТК}} = 5,62 \cdot 10^{-3}$  М (3 —  $\tau = 6-7$  мин, 4 —  $\tau = 12-14$  мин, 5 —  $\tau = 21$  мин) (где  $\tau$  — время контакта золотого электрода с раствором ТК) (а); зависимость равновесного потенциала золота от логарифма концентрации тиокарбамида в растворе состава Au(I) — 0,0152 М,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — 0,25 М: 1 — данные [6], 2 — наши данные (б).

на основе зависимости величины тока пика ( $i_p$ ) от потенциала ( $E_p$ ), а также от концентрации лигандов (ТК) и скорости вращения золотого электрода. На рисунке 1, а показана зависимость анодных токов золотого электрода от потенциала (кривые  $i_a-E$ ) при скорости развертки потенциала 0,010 В/мин и концентрации ТК ( $C_{\text{ТК}}$ )  $2,81 \cdot 10^{-3}$  М (кривые 1, 2) и  $5,62 \cdot 10^{-3}$  М (кривые 3-5) при  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,1$  М. Видно, что кривые  $i_a-E$  проявляют три максимума, которые характеризуют величину  $i_a$  при соответствующем потенциале  $E_p$ . Первый и второй максимумы на вольтамперограмме отвечают следующим электрохимическим реакциям. Первый максимум —



второй максимум —

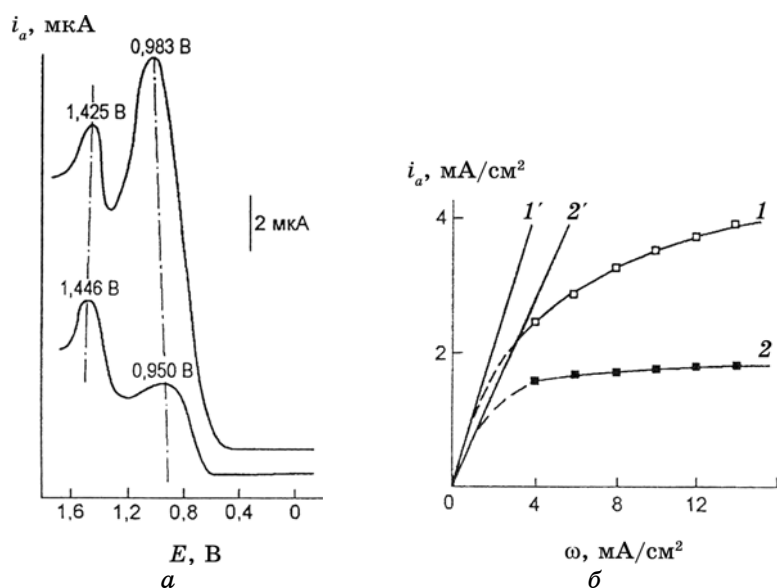




Третий максимум отвечает реакции окисления ТК.

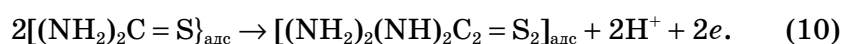
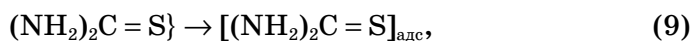
Величина  $i_p$  кривых  $i-E$  зависит от  $C_{TK}$  в растворе. С увеличением концентрации ТК в растворе величина  $i_p$  возрастает. При этом реакции (1)–(4) протекают на золотом электроде в области потенциалов первого максимума ( $E_p = 0,132$  В), а реакции (5)–(7) — в области потенциалов второго максимума ( $E_p = -0,561$  В). Для установления состава тиокарбамидных комплексов золота, которые образуются, изучали зависимость равновесного потенциала золотого электрода от концентрации  $(NH_2)_2C = S$  в растворе  $0,015$  М Au(I) +  $0,25$  М  $H_2SO_4$  +  $m$  М ТК с использованием собственных данных и данных [6]. Как видно из рис. 2, наши данные и данные [6] хорошо согласуются между собой. Координационные числа, которые образуются при электрорастворении золота в соответствии с уравнениями (2)–(4) определяли, используя угловой коэффициент зависимости  $\Delta E / \Delta \lg C_{TK} = 0,182$  из данных рис. 2 и выражение [7]:

$$n = \frac{\Delta E}{0,059 \Delta \lg C_{TK}} = \frac{0,182}{0,059} = 3,08. \quad (8)$$



**Рис. 2.** Зависимость величины анодного пика электроокисления тиокарбамида при концентрации  $C_{TK} = 2,81 \cdot 10^{-3}$  М (1) и  $C_{TK} = 5,62 \cdot 10^{-3}$  М (2) от потенциала стеклоуглеродного электрода (а); зависимость анодного тока золота в максимуме (1) и минимуме (2) вольтамперной кривой от скорости вращения электрода  $\omega$  по [6], дополненная нашими данными (1' и 2') (б).

Следовательно, на поверхности золотого электрода и в объёме двойного электрического слоя образуется комплекс золота(I) с тремя молекулами тиокарбамида ( $n = 3,08$ ). Потенциал нулевого заряда золотого электрода в водных растворах равен  $E_{н.з.} = 0,19$  В [7, 8]. Следовательно, поверхность золотого электрода в области исследованных потенциалов первого пика заряжена положительно. Поэтому положительно заряженные комплексные ионы  $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]_2\text{Au}^+_{\text{адс}}$ , которые образуются по реакции (2) отталкиваются электростатическими силами от поверхности золотого электрода, десорбируются по реакции (3) и поступают в объём двойного электрического слоя, где взаимодействуют по реакции (4) с образованием комплексных ионов  $[(\text{NH}_2)_2\text{C} = \text{S}]_3\text{Au}^+$  с координационным числом 3 и диффундируют вглубь раствора. Полученные данные согласуются с разработанным нами механизмом химического окисления золота в растворах ТК ионами Fe(III) по реакции с образованием молекул формамидиндисульфида (ФАД) [9, 10] по двухстадийному механизму:



Стандартный потенциал реакции окисления ТК до ФАД равен  $E^\circ = 0,420$  В (отн. н.в.э.).

Получение наночастиц золота осуществляли электрохимическим осаждением из водно-органической среды с разным объёмным соотношением водно-органических фаз, которые не смешиваются, а расслаиваются. В качестве органической фазы использовали толуол в смеси с этиловым спиртом, который растворяется как в органической, так и в водной фазе. В процессе электролиза на золотом аноде происходит растворение золота с образованием ионов  $[(\text{NH}_2)_2\text{C} = \text{S}]_3\text{Au}^+$  и наноструктурированного золота на никелевом катоде по реакции:

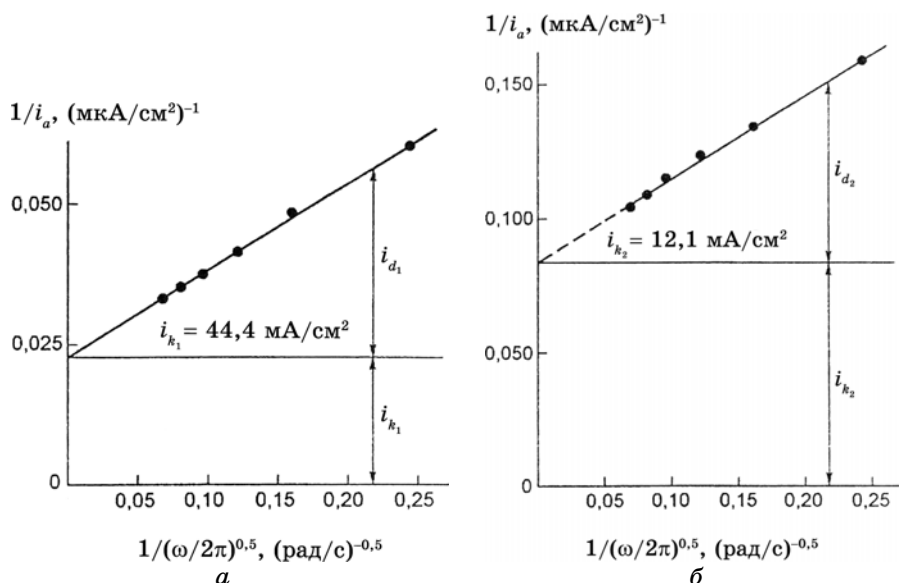


с образованием наноструктурированного золота.

На рисунке 3, а, б приведена зависимость обратной величины анодных токов максимумов ( $1/i_a$ ) вольтамперной кривой от обратной скорости вращения электрода ( $1/(\omega/2\pi)^{1/2}$ ). Кинетическую составляющую скорости растворения определяли с помощью уравнения

$$1/i_a = 1/i_k + 1/i_{\text{диф}}. \quad (12)$$

Полученные данные обрабатывали в координатах  $1/i_a - 1/(\omega/2\pi)^{1/2}$ . Как видно, экспериментальные точки  $1/i_a$  хорошо укладываются на прямые (рис. 3, а, б). Полученная прямая  $1/i_a - 1/(\omega/2\pi)^{1/2}$  отвечает при  $i/(\omega/2\pi)^{1/2} = 0$  кинетической составляющей, равной при

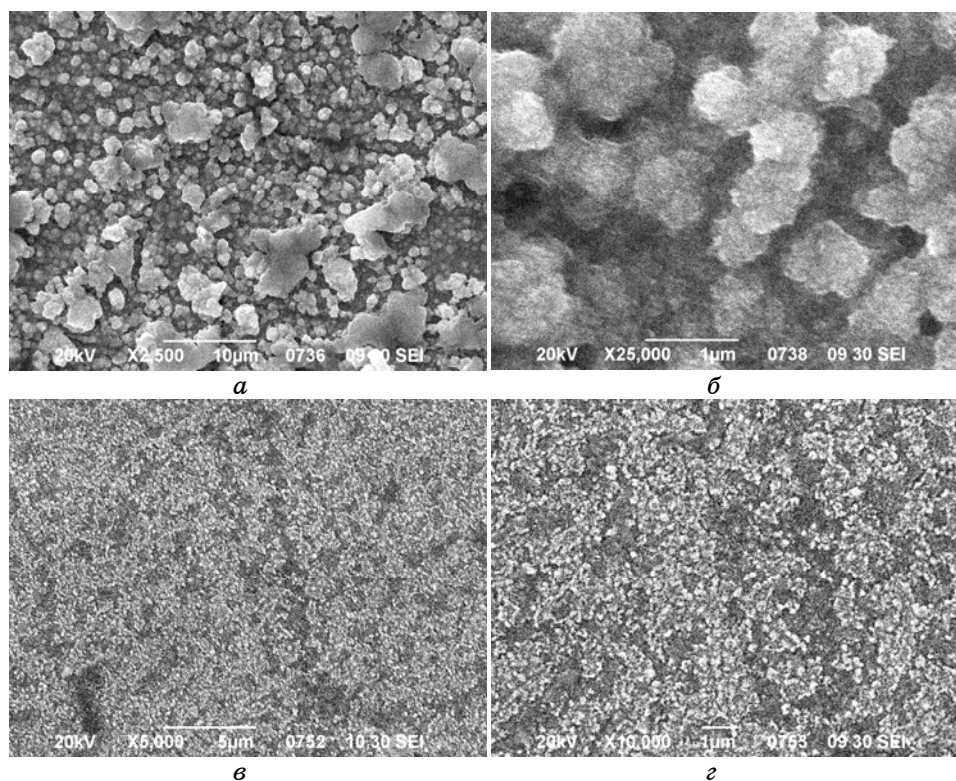


**Рис. 3.** Зависимость обратной величины анодных токов максимумов ( $1/i_a$ ) вольтамперной кривой от обратной скорости вращения электрода ( $1/(\omega/2\pi)^{1/2}$ ); где  $i_{k_i}$  — кинетические токи. а)  $[Au(I)] = 0,0152$  М,  $C_{TK} = 2,81 \cdot 10^{-3}$  М; б)  $[Au(I)] = 0,0152$  М,  $C_{TK} = 5,62 \cdot 10^{-3}$  М.

$[Au(I)] = 0,0152$  М,  $C_{TK} = 2,81 \cdot 10^{-3}$  М (а) и  $[Au(I)] = 0,0152$  М,  $C_{TK} = 5,62 \cdot 10^{-3}$  М (б)  $i_k = 44,4$  mA/cm<sup>2</sup> и  $i_k = 12,1 \cdot 10^{-3}$  mA/cm<sup>2</sup> соответственно. Следовательно, увеличение  $C_{TK}$  в растворе приводит к уменьшению кинетической составляющей анодного процесса.

Полученные осадки микродисперсного и наноструктурированного золота анализировали с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ). На рисунке 4, а, б приведены РЭМ дисперсного золота, осаждённого на Ni-электроде из двухфазной системы толуол–водный раствор 0,1 М  $CS(NH_2)_2 + 0,005$  М  $HAuCl_4 + 0,01$  М  $C_2H_4(COOH)_2 + 0,01$  М  $C_3H_4(OH)(COOH)_3$  при объёмном соотношении органическая фаза–водный раствор 1:5 с 3,0 об.% этанола (30°C) при плотности тока  $i_k = 2$  А/дм<sup>2</sup> и  $\tau = 6$  мин, где 4, а — соответствует увеличению 5000, а 4, б — увеличению 25000. Данные рисунка 4, б свидетельствуют, что из вышеприведённого электролита осаждаются частицы размером 200–500 нм дисперсного золота, состоящего из конгломератов наноразмерных частиц ( $\leq 10,0$  нм) золота.

На рисунке 4, в, г приведены РЭМ наноструктурированного золота, осаждённого на Ni-электроде из двухфазной системы толуол–водный раствор состава: 0,1 М  $[(NH_2)_2 C = S] + 0,015$  М  $HAuCl_4 + 0,1$  М  $C_2H_4(COOH)_2 + 0,1$  М  $C_3H_4(OH)(COOH)_3$  при соотношении органическая фаза–водный раствор, равном 1:5 с 3,0 об.% этилового спирта



**Рис. 4.** Растровая электронная микроскопия нанодисперсного сферидного золота, осаждённого на Ni-электроде из двухфазной водно-органической системы толуол-водный раствор  $0,1 \text{ M } (\text{NH}_2)_2\text{CS} + 0,005 \text{ M H AuCl}_4 + 0,01 \text{ M C}_2\text{H}_4(\text{COOH})_2 + 0,01 \text{ M C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3$  при объёмном соотношении органическая фаза-водный раствор 1:5 с 3 об.% этанола при плотности тока  $i_k = 2 \text{ A/дм}^2$ , времени электролиза  $\tau = 6$  мин и температуре  $30^\circ\text{C}$ . Увеличение 5000 (а). (б) — то же при увеличении 25000; (в) — то же при плотности тока  $10 \text{ A/дм}^2$  и увеличении 5000; г — то же при увеличении 10000.

( $30^\circ\text{C}$ ) при плотности тока  $10 \text{ A/дм}^2$  и  $\tau = 6$  мин; в — увеличение 5000, г — увеличение 10000.

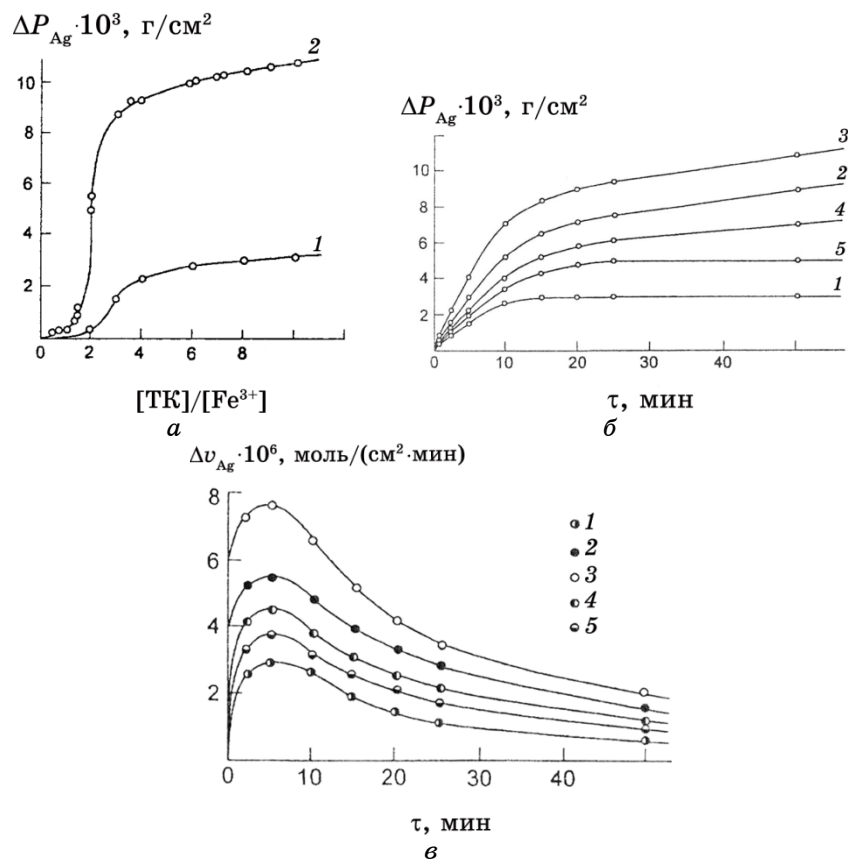
Данные рисунка 4, в, г показывают, что на никелевом катоде из приведённого выше раствора осаждаются близкие по размерам (50–100 нм) наноструктурированные осадки кластеров золота.

**Серебро.** На рисунке 5 приведена зависимость изменения массы образца серебра при его растворении в тиокарбамидном растворе при разном соотношении компонентов — тиокарбамида и сульфата железа(III)  $[\text{C}_{\text{TK}}]/[\text{C}_{\text{Fe(III)}}]$  при pH 1,0–1,15 и времени контакта  $\tau = 5$  и 25 мин. Концентрация окислителя серебра — ионов Fe(III) — во всех исследо-



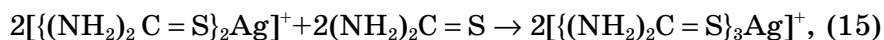
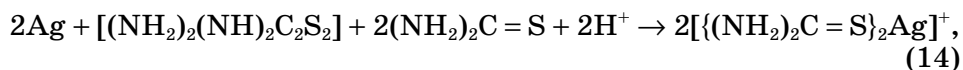
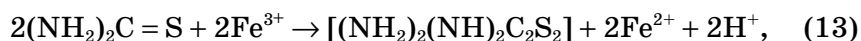
ваниях была неизменна и равна 0,046 моль/л. Концентрацию ТК в растворе изменяли от 0,0499 ( $[C_{\text{ТК}}]/[C_{\text{Fe(III)}}]=1,08$ ) до 0,502 моль/л ( $[C_{\text{ТК}}]/[C_{\text{Fe(III)}}]=10,91$ ). Это отношение, равное 10,91, было максимальным из исследованных и приводило к растворению 77,9 мг серебра, что отвечало 54,51% от возможного — 142,90 мг Ag.

Анализ полученных результатов показал, что механизм растворения серебра в тиокарбамидных растворах отличается от механизма растворения золота [11]. Растворение серебра в тиокарбамидных растворах можно представить следующими последова-

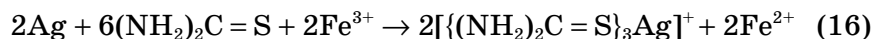


**Рис. 5.** Зависимость изменения массы серебра при его растворении в тиокарбамидных растворах с 0,046 М Fe(III) от изменения концентрации тиокарбамида при pH 1,0–1,15 и времени контакта 5 (1) и 25 (2) мин и температуре 25°C (а); то же при концентрации  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  0,225, Fe(III) 0,046 моль/л и pH 0,95–1,0 при температурах: 1 — 10°C, 2 — 19, 3 — 25, 4 — 35 и 50°C (б); зависимость скорости растворения серебра от времени контакта с раствором  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$  0,225, Fe(III) 0,046 моль/л при том же pH и тех же температурах (в).

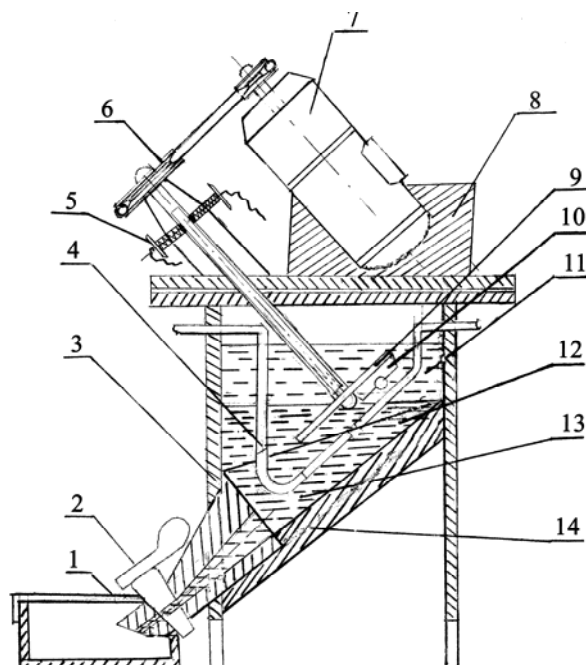
тельными реакциями трёхстадийного процесса с образованием ФАД по реакции:



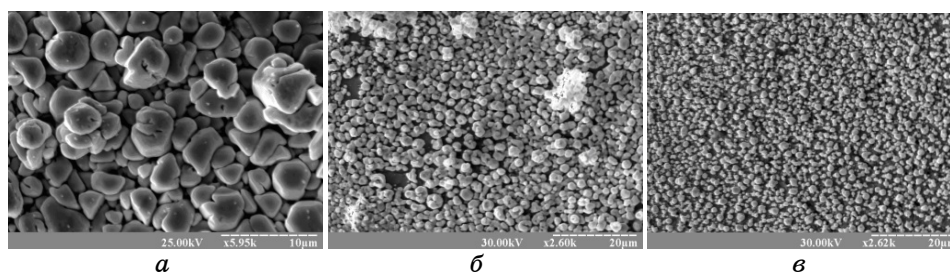
с суммарным уравнением:



На первой стадии ионы Fe(III) окисляют тиокарбамид с отщеплением ионов H<sup>+</sup> и образованием молекулы ФАД. На второй стадии ФАД окисляет серебро с образованием комплексного иона дитио-



**Рис. 6.** Конструкция электролизёра для получения наноструктурированных осадков серебра в двухслойных ваннах: 1 — сборник; 2 — сливной кран; 3 — стена электролизёра; 4 — анод из серебра; 5 — токоподводы; 6 — приводной шкив, устройство для подвода тока к катодному диску 9; 7 — редуктор с электромотором; 8 — установочное устройство для электромотора (электропривода); 10 — скребок; 11 — органическая фаза (толуол); 12 — водный электролит; 13 — спускной жёлоб; 14 — фигурное днище электролизёра.



**Рис. 7.** Растровая электронная микроскопия серебра, осаждённого на Ni-катоде из двухфазной системы толуол–водный раствор 0,1 М  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  при объёмном соотношении 1:2, плотности тока  $i_k = 3,2 \text{ А/дм}^2$ , температуре  $50^\circ\text{C}$  и  $\tau = 60 \text{ мин}$  (*а*); то же при  $i_k = 6 \text{ А/дм}^2$  и  $\tau = 10 \text{ мин}$  (*б*) и то же при  $i_k = 0,078 \text{ А/дм}^2$  и  $\tau = 5 \text{ мин}$  (*в*).

карбамида серебра  $\{(\text{NH}_2)_2\text{CS}\}_2\text{Ag}^+$ , а на третьей стадии образуется комплексный ион тритиокарбамида  $\{(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{S}\}_3\text{Ag}^+$ . Детально кинетика и механизм растворения серебра в растворах тиокарбамида исследованы в работе [12].

Синтез наноразмерных частиц серебра выполняли в электролизёре, устройство которого показано на рис. 6. Электролитическое выделение наноструктурированных частиц серебра выполняли в водно-органической среде. В качестве органической фазы использовали толуол в смеси с 10 об.% этилового спирта, растворяющегося в обеих фазах — водной и органической. Результаты растровой электронной микроскопии (РЭМ) микроосадков серебра на Ni-катадах, полученных из двухфазных растворов толуол–водный раствор 0,1 М тиокарбамида, 0,025 М  $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 0,1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$  при времени электролиза 5–60 мин, приведены на рис. 7, *а, б, в*.

Из данных рис. 7, *а, б, в* видно, что с уменьшением времени электролиза размер сферообразных частиц серебра уменьшается. Расчёт показал, что при времени электролиза, равном 1,0 мин, на Ni-катоде из вышеприведённого электролита при скорости вращения 120 об/мин будут образовываться сферические наноструктурированные осадки серебра с нанометровым размером ( $10^{-8}$ – $10^{-9}$  м). Для эффективного снятия с катода наноструктурированного осадка серебра предложено использовать скребок.

Выполненные эксперименты показали, что предложенная конструкция электролизера позволяет получать наноразмерные шарообразные частицы золота и серебра в промышленных масштабах.

#### 4. ВЫВОДЫ

На основе выполненных исследований получены наноразмерные

(10–100 нм) осадки золота и тонкодисперсные осадки серебра (1–10 мкм) методом электролиза в двухфазных водно-органических системах.

Получено 17 образцов наноразмерных осадков золота и тонкодисперсных осадков серебра и изучена их морфология методом растровой электронной микроскопии. Показано, что осадки, полученные из двухфазных водно-органических систем, имеют сферическую форму.

Анализ физико-химических свойств электролитических осадков золота и серебра, получаемых из двухслойных водно-органических растворов (толуол–тиокарбамидных водных растворов) показал, что в органической и водной фазах получаемые сферические наноразмерные частицы золота и серебра легко отделяются от катодной подложки и концентрируются на дне электролизёра.

Предложена конструкция электролизёра с двухслойными водно-органическими электролитами для получения наноразмерных сферических частиц золота и серебра в промышленных масштабах.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Сырков, *Металлы Евразии*, № 5: 64 (2006).
2. L.-M. Shen, J.-L. Yao, and R.-A. Gu, *Acta Chim. Sinica*, **65**, Iss. 3: 203 (2007).
3. М. А. Меретуков, *Цветные металлы*, № 2: 36 (2006).
4. D. Harris, *Min. Deposita*, **25**: 53 (1990).
5. D. Pals and P. Spry, *Econ. Geol.*, **98**, No. 3: 479 (2003).
6. Р. Ю. Бек, А. Г. Зелинский, Т. А. Лаврова, *Изв. СО АН СССР*, **19**, № 6: 20 (1988).
7. Л. Ф. Козин, *Электроосаждение и растворение многовалентных металлов* (Киев: Наукова думка: 1989).
8. *Справочник по электрохимии* (Ред. А. М. Сухотин) (Ленинград: Химия: 1981).
9. Л. Ф. Козин, А. К. Богданова, *Журн. физ. химии*, **76**, № 4: 711 (2002).
10. Л. Ф. Козин, Б. И. Данильцев, *Журн. физ. химии*, **79**, № 7: 1220 (2005).
11. Л. Ф. Козин, Е. О. Бережной, А. К. Богданова, *Теорет. и эксперимент. химия*, **36**, № 2: 56 (2000).
12. Л. Ф. Козин, А. К. Богданова, *Теорет. и эксперимент. химия*, **37**, № 4: 251 (2001).