

Аверкина Анастасия Сергеевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА
ОСАДКОПРЕОБРАЗУЮЩЕГО РЕАГЕНТА НА ОСНОВЕ AgI-SiO_2**

Специальность 2.6.7. Технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Работа выполнена в «Институте технической химии Уральского отделения Российской академии наук» - филиале Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук.

**Научный
руководитель:**

Вальцифер Виктор Александрович,
доктор технических наук, профессор

**Официальные
оппоненты:**

Конькова Татьяна Владимировна
доктор технических наук, доцент,
РХТУ им. Д.И. Менделеева, кафедра технологии
неорганических веществ и электрохимических
процессов, профессор

Сайкова Светлана Васильевна
доктор химических наук, доцент,
ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет,
кафедра физической и неорганической химии,
профессор

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Казанский национальный исследовательский
технологический университет» (г. Казань)

Защита состоится «01» декабря 2022 г. в 13 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Пермского национального исследовательского политехнического университета Д ПНИПУ.05.12, по адресу: 614990, г. Пермь, Комсомольский проспект, 29, ауд. 345.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет» (www.pstu.ru).

Автореферат разослан « » _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д ПНИПУ
05.12,
кандидат технических наук

Е.В. Калинина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Технология управления климатическими явлениями включает в себя такие направления, как вызывание искусственных атмосферных осадков (дождь или снег), предотвращение града, рассеивание туманов и облаков и т.д. Сложность реализации технологии искусственных осадков обусловлена тем, что такие опасные природные явления как туманы и дождевые/градовые облака состоят из частиц воды, находящихся в различных агрегатных состояниях. Благодаря вертикальному температурному градиенту внутри тумана/облака происходит изменение соотношения конденсированных фаз твердые льдинки/капли воды. Твердые порошковые реагенты, применяемые для воздействия на опасные природные явления, действуют по принципу изменения фазовой и коллоидальной устойчивости, но в определенных интервалах температур. Ограниченный температурный интервал действия приводит к тому, что реагенты воздействуют только на 40 % от всего количества конденсированных фаз воды атмосферы. Наибольшую сложность представляют собой переохлажденные туманы и низкие облака, поскольку имеют широкий температурный градиент: приблизительно от минус 60 °С до плюс 10 °С.

Доставка иодида серебра в виде аэрозоля в область тумана/облака осуществляется с помощью пиротехнических составов или изделий специального назначения (на основе смесевых твердых ракетных топливах), а также посредством наземных генераторов. Активность иодида серебра в борьбе с опасными природными явлениями объясняется тем, что он является хорошим льдообразующим реагентом и стимулирует нисходящее движение частиц влаги в атмосфере. Но, если при создании нисходящих потоков тип кристаллов иодида серебра не имеет решающего значения, то эффективность процесса льдообразования определяет β -форма кристаллов.

Отсутствие широкого практического применения иодида серебра связано с высокой стоимостью реагента и его низкими эксплуатационными свойствами:

- Полидисперсность реагента (размер кристаллов 35-130 нм): среднее количество центров льдообразования на кристалле иодида серебра размером менее 50 нм составляет 3-5. При увеличении линейных размеров кристаллов иодида серебра количество центров кристаллизации не увеличивается, а, следовательно, такие кристаллы обладают неактивной поверхностью.

- Высокая деструкция при температуре более 700 °С: при увеличении температуры свыше 550 °С происходит фазовый переход иодида серебра из твердого кристаллического состояния в жидкое, а при превышении 700 °С осуществляется возгонка йода, сопровождающееся образованием металлического серебра и его окиси.

- Низкое содержание β -кристаллов AgI в составе реагента, полученного традиционной технологией: количество кристаллов AgI в β -форме до термического воздействия, не превышает 40-55 масс. %. После термического воздействия свыше 700 °С происходит резкое уменьшение количества кристаллов AgI в β -форме до 5-10 масс. %.

- Эффективность воздействия на опасные природные явления только при отрицательных температурах.

Указанные факторы являются причиной необходимости создания технологии синтеза осадкопреобразующего твердофазного материала на основе β -AgI, обладающего повышенной термоустойчивостью AgI и эффективностью разрушения облаков и туманов при различных температурах.

Степень разработанности темы исследования. Проблемой разработки новых твердофазных реагентов и технологий их синтеза активно занимаются ученые всего мира. Данные технологии испытываются в США, КНР, странах ЕС. В России основными

разработчиками в сфере создания активных реагентов, воздействующих на климат, являются ФГБУ «ЦАО» и ФГБУ «НПО Тайфун». Признанными авторитетами в области создания технологий и реагентов для воздействия на атмосферные явления считаются Гайворонский И.И., Серегин Ю.А., Плауде Н.О., Калов Х.М., Калов Р.Х., которые для повышения эксплуатационного ресурса иодида серебра предложили использовать его в композиционных смесях со следующими соединениями: CuI , NH_4I , MgI , $\text{Cu}(\text{IO}_3)_2$ и др. Позднее теоретическими и экспериментальными исследованиями было установлено, что предложенные твердофазные механические смеси также не проявляют осадкопреобразующую активность в области положительных температур, что не позволило расширить температурный диапазон применения иодида серебра, и кроме того перечисленные соединения не предотвращают деструкцию иодида серебра при нагревании. Кроме того, отмечено, что использование твердофазных механических смесей в составе пиротехнических средств и смесевых твердых ракетных топлив, отражается на их энергетических характеристиках, поэтому существует предел их введения (обычно не более 20 масс. %).

Таким образом, разработка технологии получения гибридного твердофазного реагента AgI-SiO_2 для активного воздействия на фазовую и коллоидную устойчивость области атмосферы со сложным профилем температур имеет фундаментальную и практическую ценность.

Цель работы заключается в установлении физико-химических основ технологии синтеза осадкопреобразующего реагента на основе гибридного порошкового материала AgI-SiO_2 .

Для достижения цели исследования необходимым было решение следующих **задач**:

1. Разработать методы синтеза гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 , где в качестве инертной матрицы используются аморфные кремнеоксидные материалы с различными текстурно-структурными свойствами.
2. Определить влияние метода синтеза на структуру и содержание иодида серебра в составе синтезированного гибридного реагента.
3. Изучить зависимость текстурно-структурных особенностей, морфологических и реологических свойств полученных порошковых материалов от способа их синтеза.
4. Исследовать влияние способа синтеза гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 на технические (эксплуатационные) характеристики гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 : степень сыпучести, распыляемость, слеживаемость, влагопоглощение. Провести сравнительный анализ технических характеристик, синтезированных гибридных порошковых материалов и коммерческих твердофазных реагентов.
5. Изучить активность гибридного порошкового материала AgI-SiO_2 при разрушении переохлажденного и теплого тумана. Оценить термоустойчивость кристаллических структур иодида серебра в составе синтезированного гибридного реагента.
6. Предложить технологические схемы производства гибридного порошкового материала AgI-SiO_2 , перспективного для использования в качестве осадкопреобразующего реагента.

Научная новизна работы. В диссертационном исследовании впервые:

- Определено, что применение в качестве инертной матрицы различных видов диоксида кремния при синтезе гибридных порошков AgI-SiO_2 предложенными методами «МПФ» и «ГТС» приводит к преимущественному формированию β -фазы AgI (*Iodargyrite*).

- Установлено, что синтез гибридных реагентов AgI-SiO_2 методами «МПФ» и «ГТС» способствует увеличению содержания $\beta\text{-AgI}$ в 1,5 и в 1,7 раз соответственно в сравнении с содержанием данной кристаллической структуры в составе традиционного иодида серебра.
- Определено, что метод «Гидротермальная темплатная соконденсация» повышает термоустойчивость кристаллических форм иодида серебра, в том числе $\beta\text{-AgI}$, в составе гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 до $\sim 1000^\circ\text{C}$.
- Показано, что наибольшая термоустойчивость $\beta\text{-AgI}$ характерна для AgI-SiO_2 на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния семейства MCM.
- Определено, что после выдержки при 1000°C гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 , полученных методами МПФ и ГТС, количество кристаллических форм AgI , в том числе целевой фазы $\beta\text{-AgI}$, в исследуемых образцах превышает их содержание в иодида серебра, полученном по традиционной технологии, в 15,2 и в 18,4 раз соответственно.

Практическая значимость работы. Разработаны технологические схемы (операционные и принципиальные) получения гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 и их рецептурный состав, обладающих мультифункциональной активностью в отношении разрушения областей, перенасыщенных влагой. Установлено, что синтезированные реагенты могут проявлять активность в отношении разрушения туманов в диапазоне температур от минус 40°C до плюс 5°C . Отмечено, что термоустойчивость иодида серебра в составе ГПМ AgI-SiO_2 может быть повышена до 1000°C . Показано, что ГПМ AgI-SiO_2 , синтезированные методом «МПФ», использоваться в качестве реагентов для аэрозольных генераторов, а гибриды AgI-SiO_2 , полученные методом «ГТС» - для высокоэнергетических составов. Определено, что за счет увеличения центров активной конденсации и инициирования нисходящих потоков частиц воды, полученные высокодисперсные твердофазные реагенты AgI-SiO_2 позволят снизить расход дорогостоящего реагента AgI на единицу обрабатываемого объема области атмосферы. Показано, что количество гибридного порошкового реагента AgI-SiO_2 , потенциально используемого в пиротехнических составах, смесевых твердых ракетных топливах и аэрозольных смесях, будет регулироваться нормативными документами и не превысит количества иодида серебра, полученного традиционной технологией. Установлено, что разработанные неорганические реагенты AgI-SiO_2 и методы их получения удовлетворяют потребности снижения затрат на организацию технологий искусственного управления осадками и обеспечивают эксплуатацию осадкопреобразующих реагентов с заданными потребительскими и технико-экономическими показателями.

Работа выполнена в соответствии с планами проекта РФФИ «Закономерности синтеза гибридных порошковых материалов для рассеивания туманов и низких слоистых облаков», № государственной регистрации 19-33-90158 номер ЦИТиС АААА-А19-119100990050-3.

Методология и методы исследования. Экспериментальная часть работы основана на применении методов инструментального анализа для определения структурно-текстурных, морфологических, реологических, технических свойств гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 . При выполнении работы использовалось современное лабораторное оборудование: дифрактометр XRD-7000 (Shimadzu, Япония), сканирующий электронный микроскоп FEI QUANTA 650 FEG с системой микроанализа EDAX Trident XM 4 (Нидерланды), калориметр DSC 882e/400 Mettler Toledo, Швейцария, синхронный термоанализатор TGA/DSC 1 (METTLER-TOLEDO, Швейцария), анализатор удельной поверхности и пористости ASAP 2020 (Micromeritics, США), лазерный анализатор размера

частиц ZetaPALS (Brookhaven Instrument Corporation, США), атомно-абсорбционный спектрофотометр Thermo Fisher Scientific iCE 3500 (Thermo Fisher Scientific, США), лазерный дифрактор HELOS (H4456) & RODOS/T4 (Sympa TEC, Великобритания).

Положения, выносимые на защиту:

1. Физико-химические основы получения гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ с использованием в качестве инертной матрицы различных типов аморфного диоксида кремния.
2. Совокупность результатов, раскрывающих влияние методов синтеза гибридных порошковых материалов на их текстурно-структурные, морфологические и реологические особенности.
3. Оптимизация условий синтеза и технологические схемы получения гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂.
4. Результаты определения технических характеристик синтезированных реагентов AgI-SiO₂.
5. Результаты определения активности гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ в отношении разрушения перенасыщенной влагой области атмосферы.

Достоверность результатов работы обеспечена применением современных высокоточных физико-химических методов анализа, точностью и воспроизводимостью подходов, используемых для обработки полученных аналитических данных.

Апробация работы. Основное содержание диссертационной работы представлено на региональных, всероссийских и международных конференциях и научно-технических форумах: 1-ая научно-техническая конференция «Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии», г. Москва, 2018 г.; VI Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», г. Пермь, 2019 г.; VII молодежная школа-конференция «Современные аспекты химии», г. Пермь, 2020 г.; VIII молодежная школа-конференция «Современные аспекты химии», г. Пермь, 2021 г.; Международная научно-практическая конференция «Фундаментальные и прикладные научные исследования», г. Берлин, 2019 г.; VI международная конференция стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем», г. Самарканд, 2021 г.; Научно-техническая конференция к 80-летию ФКП "ГосНИИХП", г. Казань, 2021 г.; Всероссийская научно-техническая конференция "Проектирование систем вооружения и измерительных комплексов", г. Нижний Тагил, 2021 г.

Личный вклад соискателя заключается в постановке проблемы, цели и задач научного исследования и их обосновании, подготовке и проведении экспериментальной работы, обработке и интерпретации результатов, формулировке выводов, подготовке и оформлении публикаций.

Публикации. Материалы диссертационной работы изложены в 4 публикациях в ведущих рецензируемых научных изданиях, в том числе 2 статьи в журналах, индексируемых в международных реферативных базах Web of Science и Scopus.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы. Материалы диссертации изложены на 197 стр., включают 106 рисунков, 42 таблицы, 222 библиографические ссылки.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы ее цели и основные задачи, представлена научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе диссертации рассматриваются различные твердофазные реагенты и проблемы их применения для борьбы с неблагоприятными метеорологическими условиями. Показано, что в области, посвященной вопросам искусственного воздействия на опасные природные процессы и явления (туманы, дождевые и градовые облака), мало известны аспекты, связанные с созданием и эксплуатацией твердофазных реагентов, проявляющих активность в деструкции перенасыщенной области с межтемпературным интервале (области от минус 60 °С до плюс 10 °С). Обобщены и приведены основные способы получения гибридных порошковых материалов. Сформулирован основной подход, используемый при разработке технологических схем создания нового твердофазного реагента для активного воздействия на фазовую и коллоидную устойчивость перенасыщенной влагой атмосферной области с разным профилем температуры. Определены вещества, которые могут быть использованы в качестве инертных матриц для локализации иодида серебра. Проанализированы параметры, определяющие эксплуатационные характеристики порошковых материалов.

Во второй главе представлены основные объекты, методы, методики и оборудование исследования: *кристаллическая структура AgI* - рентгенофазовый анализ (РФА) в области 10-80°. Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК); *структура SiO₂* - рентгенофазовый анализ (РФА) в области 1,4-10 °; *сорбционные показатели* - низкотемпературная сорбция азота. Удельная поверхность образцов ($S_{\text{ВЕТ}}$) и общий объем пор (V_{tot}) определяется по методу БЭТ, распределение пор по размерам определяется по изотермам десорбции, используя метод ВЖН в интервале размеров пор 1,7 – 300 нм; *первичный размер агломератов ГПМ AgI-SiO₂* - динамическое рассеяние света (ДРС); *морфология ГПМ AgI-SiO₂ и распределение AgI по SiO₂* - сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), совмещенная с энергодисперсионным микроанализом (EDAX); *количество AgI в составе ГПМ AgI-SiO₂ в масс. % от расчетного значения* - тиоцианатметрия совмещенной с атомно-абсорбционной спектроскопией; *текуемость* - расчет уплотняемости по общим методическим указаниям по НПБ 170-98; *сыпучесть* - определение времени истечения определение угла естественного откоса по общей фармакопейной статьи (ОФС) 1.4.2.0016.15; *распыляемость* - определение объемной массы Лазерная дифракция (минимальный размер агломерата); *слеживаемость* - определение массовой доли комком порошка по ГОСТ 53280.5-2009; *влагопоглощение* - определение массовой доли влаги по ГОСТ 53280.5-2009; *эффективность ГПМ AgI-SiO₂ при разрушении тумана* - определение времени инициации и длительности разрушения; *термоустойчивость* - термогравиметрический анализ (ТГА) и РФА.

В третьей главе представлены 2 метода получения гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂: *метод «Гидротермальная темплатная соконденсация» (метод «ГТС»)* – получение ГПМ AgI-SiO₂ в процессе соконденсации AgI с SiO₂ в присутствии темплата (ПАВ) с последующей гидротермальной выдержкой; *метод «Пастоформирование» (метод «МПФ»)* - кристаллизация AgI из его прекурсоров (AgNO₃ и KI) в матрице SiO₂ с известными характеристиками. Диоксид кремния традиционно используется для повышения влагостойкости пиротехнических составов и специальных технических средств, поэтому его использование в качестве инертной матрицы для иодида серебра является целесообразным решением, т.к. это не приведет к снижению эксплуатационных свойств высокоэнергетических конденсированных систем. С целью предотвращения мешающего влияния компонентов, создающих реакционную среду при использовании метода «ГТС», и максимального формирования иодида серебра из его прекурсоров выбрано следующее соотношение: $[\text{KI}]/[\text{AgNO}_3]=1,5$.

Для осуществления максимально возможного перехода серебра из его прекурсоров в состав ГПМ AgI-SiO₂ проведена оптимизация процесса синтеза по наиболее значимым параметрам. Контроль осуществлялся по величине «количество AgI в составе ГПМ AgI-SiO₂ (масс. %) от расчетного значения». Наиболее значимыми параметрами синтеза являются интенсивность перемешивания и массовое соотношение жидкой фазы (воды) и диоксида кремния. Исследован следующий диапазон параметров синтеза: перемешивание – 400-700 об/мин, и массовое соотношения [H₂O]/[SiO₂] ~ 15÷25.

Определено, что при получении гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ методом «МПФ» оптимальными условиями процесса являются: интенсивность перемешивания – 500-600 об/мин и массовые соотношения жидкой фазы (воды) и диоксида кремния - 15-20, необходимые для приготовления пастообразной смеси. При получении ГПМ AgI-SiO₂ методом «ГТС» интенсивность перемешивания суспензии AgI-SiO₂ (где SiO₂ еще не сформирован в готовые мезофазные мезопористые кремнеоксидные материалы) должна составлять 500-600 об/мин. Параметры гидротермального синтеза: температура реакционной среды (40 °C), длительность перемешивания 0,5-1,0 ч, температура гидротермальной выдержки 90-120 °C, ее длительность – 24-48 ч, а также соотношение компонентов [Ag⁺]/[I⁻]/[TEOS] – 0.02-0.08/0,08-0,16/1, в том числе массовые соотношения [H₂O]/[SiO₂] ~ 15÷25 – выбраны, исходя из ранее успешных практик синтеза исходных кремнеоксидных структур.

Установлено, что метод «МПФ» позволяет добиться формирования кристаллических форм иодида серебра при минимальном соотношении [Ag]/[Si]=0,003 (рис.1) в отличие от образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂, синтезированных методом «ГТС», независимо от типа матрицы.

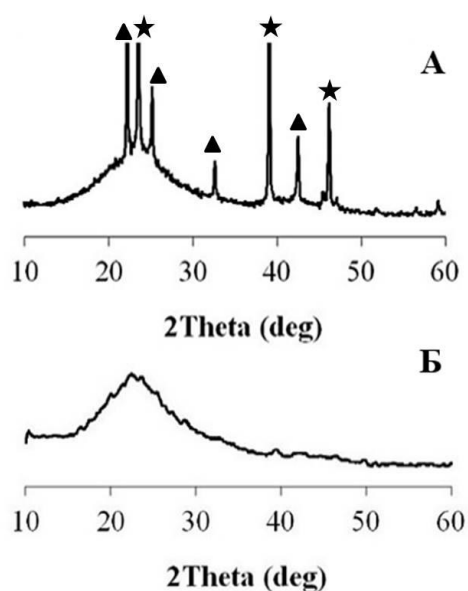
Показано, что при получении ГПМ AgI-SiO₂ методом «ГТС» существует взаимосвязь между мольным соотношением [Ag]/[Si] и фазовым состоянием иодида серебра. Так, для образцов AgI-SiO₂, полученных на основе кремнеоксидной матрицы MCM-48, кристаллоформирование AgI инициируется при соотношении [Ag]/[Si]=0,04, а для образцов, синтезированных методом «ГТС» MCM-41 и SBA-15 – лишь при [Ag]/[Si]=0,08. Ниже указанных концентраций иодид серебра в составе ГПМ AgI-SiO₂, в этих случаях, является рентгеноаморфным. Отмечено, что по мере повышения в образцах соотношения [Ag]/[Si] происходит закономерное увеличение размера кристаллитов иодида серебра, определённого методом Селякова-Шеррера.

Установлено, что при получении ГПМ AgI-SiO₂ методом «ГТС» размер кристаллитов иодида серебра значительно меньше размера кристаллитов в образцах, синтезированных методом «МПФ». Так, в образцах AgI-SiO₂ (где [Ag]/[Si]=0,08), полученных методом «ГТС» на основе MCM-48, MCM-41 и SBA-15, размер кристаллитов составляет 6,3 нм; 11,5 нм и 13,7 нм соответственно. В то время как в образцах AgI-SiO₂ с таким же соотношением компонентов на основе этих же матриц средний размер кристаллитов составляет 48-55 нм.

Исходя из размера частиц иодида серебра сделано предположение, что при использовании метода «МПФ» блокировка (экранирование) порового пространства кремнеоксидной матрицы в момент его локализации на ее поверхности значительно меньше, чем при использовании метода «ГТС». Установлено, что в независимости от метода получения структурные и текстурные особенности гибридных порошковых материалов определяются свойствами кремнеоксидных матриц, а величина удельной поверхности уменьшается по мере увеличения мольного соотношения [Ag]/[Si] (табл. 1).

Таблица 1 – Текстульные характеристики образцов ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных различными методами

Порошковый реагент	Удельная площадь поверхности, $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Размер пор, нм (десорбция)
Метод «Пастоформирование»			
MCM-48	1635	0,97	2,6
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	1433	0,78	2,9
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	510	0,28	2,9
MCM-41	1088	0,84	3,2
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	877	0,81	3,7
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	320	0,37	4,7
SBA-15	688	0,72	3,9
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	564	0,77	5,1
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	255	0,49	4,5
Метод «Гидротермальная темплатная соконденсация»			
MCM-48	1635	0,97	2,6
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	1501	0,86	2,6
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	724	0,49	2,9
MCM-41	1088	0,84	3,2
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	925	0,72	3,4
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	346	0,36	4,1
SBA-15	688	0,72	3,9
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	623	0,67	4,0
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	234	0,33	4,0



★ AgI (*Miersite*) ▲ AgI (*Iodargyrite*)

Рисунок 1 - Рентгенограммы образцов ГПМ AgI-SiO₂ на основе MCM-48: А – метод «МПФ», Б – метод «ГТС»

Исследование морфологии материалов AgI-SiO₂ показало, что строение и внешний вид агломератов частиц ГПМ характеризуется морфологией исходной инертной матрицы как для образцов, полученных методом «МПФ» (рис.2), так и методом «ГТС» (рис. 3). В образцах ГПМ на основе Aerosil присутствуют многогранные агломераты, на основе мезопористого диоксида кремния – агломераты частиц различной формы: на основе MCM-48 – вытяженные виноградиноподобные образования с трехмерной кубической структурой пор, на MCM-41 – мелкие сферические образования с гексагональной двухмерной структурой пор, на основе SBA-15 – крупные сферические образования с гексагональной двухмерной каналоподобной структурой пор.

На основании интерпретации результатов ААС отмечено, что при использовании метода «МПФ», независимо от вида инертной матрицы и [Ag]/[Si], количество иодида серебра, вошедшего в состав ГПМ

AgI-SiO₂ от расчетного количества составляет не менее 90 масс. %, а при использовании метода «ГТС» рассматриваемый показатель находится в диапазоне 65-80 масс. % (табл. 2).

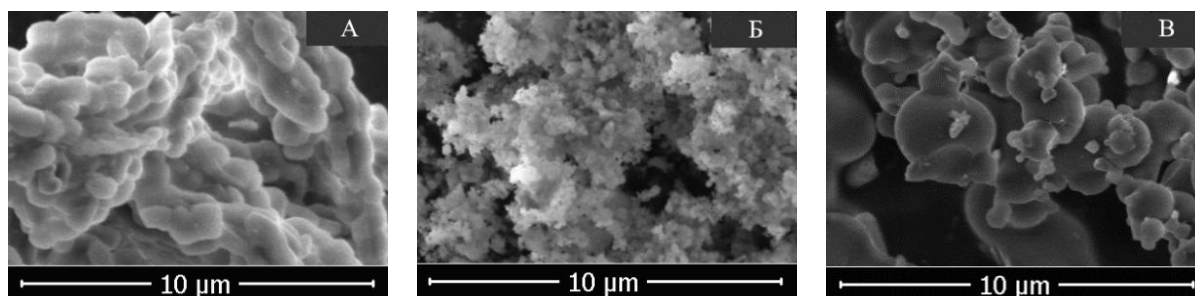


Рисунок 2 - СЭМ-изображения образцов AgI-SiO₂ ([Ag]/[Si] = 0,08), полученных методом «МПФ» на основе: А – МСМ-48, Б – МСМ-41, В – SBA-15

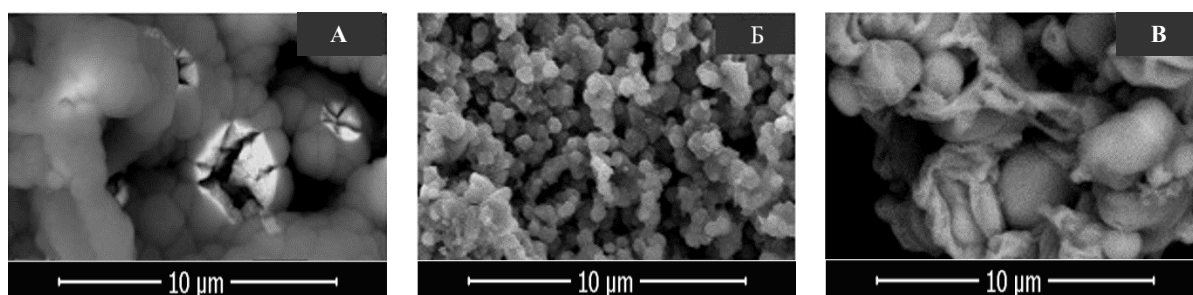


Рисунок 3 - СЭМ-изображения образцов AgI-SiO₂ ([Ag]/[Si] = 0,08), полученных методом «ГТС» на основе: А – МСМ-48, Б – МСМ-41, В – SBA-15

Согласно данным энергодисперсионного микроанализа (EDA[]) распределение иодида серебра во всех образцах гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ является достаточно равномерным, что подтверждается совпадением областей распределения элементов. Исходя из данных спектров энергодисперсионного микроанализа, содержание иодида серебра, в независимости от метода синтеза, соответствуют заявленным значениям.

Таблица 2 – Содержание иодида серебра в масс. % от расчетного значения в составе ГПМ в зависимости от метода синтеза и типа кремнеоксидной матрицы

Порошковый реагент ГПМ AgI-SiO ₂		Количество AgI в составе ГПМ AgI-SiO ₂ по методу «МПФ» в масс. % от расчетного значения	Количество AgI в составе ГПМ AgI-SiO ₂ по методу «ГТС» в масс. % от расчетного значения
MCM-48	[Ag]/[Si]=0,003	91,7	71,6
	[Ag]/[Si]=0,080	93,4	75,0
MCM-41	[Ag]/[Si]=0,003	91,7	70,0
	[Ag]/[Si]=0,080	93,5	73,2
SBA-15	[Ag]/[Si]=0,003	91,7	70,0
	[Ag]/[Si]=0,080	93,4	74,1
Aerosil 380	[Ag]/[Si]=0,003	90,0	-
	[Ag]/[Si]=0,080	92,9	-

Примечание: «-» - данный метод синтеза не предусматривает использование готовой кремнеоксидной матрицы

В четвертой главе определены эксплуатационно-технические характеристики гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂, которые выражены через следующие

показатели: текучесть, сыпучесть, распыляемость, влагопоглощение, слеживаемость и т.д. (табл. 3).

Таблица 3 – Усредненные показатели технических свойств, синтезированных ГПМ AgI-SiO₂

Порошковый реагент ГПМ AgI-SiO ₂		Время истечения, с	Угол откоса α , °	Объемная масса, г/см ³	Размер агломератов, мкм	Влагопоглощение, масс. %
Метод «Пастоформирование»						
Aerosil 380	[Ag]/[Si]=0,003	5,20	23,80	0,10	16,50	27,80
	[Ag]/[Si]=0,080	4,90	24,90	0,64	58,90	24,50
MCM-48	[Ag]/[Si]=0,003	4,50	24,80	0,07	9,70	28,40
	[Ag]/[Si]=0,080	4,40	25,20	0,14	7,80	27,10
MCM-41	[Ag]/[Si]=0,003	4,40	27,70	0,08	51,90	27,70
	[Ag]/[Si]=0,080	4,30	28,50	0,14	56,80	26,90
SBA-15	[Ag]/[Si]=0,003	4,30	26,90	0,09	6,20	27,30
	[Ag]/[Si]=0,080	4,00	27,70	0,16	5,90	25,90
Метод «Гидротермальный темплатный синтез»						
MCM-48	[Ag]/[Si]=0,003	4,70	25,10	0,08	30,00	28,90
	[Ag]/[Si]=0,080	4,60	25,70	0,32	13,10	28,10
MCM-41	[Ag]/[Si]=0,003	4,60	29,70	0,09	26,20	28,40
	[Ag]/[Si]=0,080	4,50	29,90	0,34	97,20	21,10
SBA-15	[Ag]/[Si]=0,003	4,50	26,90	0,10	29,90	27,30
	[Ag]/[Si]=0,080	4,30	27,70	0,49	26,60	25,90

Применительно к технологиям управления климатическими явлениями преимущества в использовании будут иметь легко сыпучие и легко распыляемые твердофазные реагенты, обладающие низкой слеживаемостью и способностью не впитывать влагу при хранении. Показано преимущество синтезированных реагентов AgI-SiO₂ по эксплуатационным показателям по сравнению с традиционными порошковыми реагентами (цемент, хлорид кальция и иодид серебра). Установлено, что проявляется прямая зависимость между соотношением [Ag]/[Si] и величиной угла естественного откоса, а также обратная зависимость между соотношением [Ag]/[Si] и временем истечения порошка, объемной массой и влагопоглощением. Отмечено появление крупных агломератов для MCM-41 и их последующее укрупнение по мере роста соотношения [Ag]/[Si], в то время как для образцов, синтезированных по методу «МПФ» и «ГТС» с использованием SBA-15 и MCM-48 наблюдается уменьшение размера агломерата. Наблюдаемое явление может быть объяснено тем, что кристаллы иодида серебра (частицы «гостя»), локализованные на поверхности кремнеоксидных структур (частицы «хозяина»), практически не оказывают влияние на их адгезию. Таким образом, поведение и склонность к агломерированию ГПМ AgI-SiO₂ определяется природой исходной инертной матрицы. Показано, что синтезированные ГПМ AgI-SiO₂ обладают крайне низкой слеживаемостью (отсутствие комков или их малое массовое содержание в образце (не более 1 масс. %) после хранения), а количество влаги, адсорбированной в статических условиях, не превышает 30 масс. %.

Исследование эксплуатационно-технических характеристик позволило определить потенциал применения синтезированных реагентов AgI-SiO₂ в реальных условиях, оценить

условия их хранения и транспортировки. Приведены результаты исследований по разрушению туманов при различных температурах в специальной климатической камере. Разработанная климатическая камера позволяет создавать туман и распылять в ее объеме порошковые реагенты, достигая их гомогенного распределения. Обработка результатов позволяет определить временную точку инициации процесса разрушения тумана и длительность этого процесса. Исследования проведены как при отрицательных, так и при положительных температурах. Результаты эффективности разрушения тумана твердофазными реагентами AgI-SiO₂ при температурах - 5 °С и + 5 °С представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Показатели активности ГПМ AgI-SiO₂ в отношении разрушения переохлажденного и теплого тумана

Порошковый реагент ГПМ AgI-SiO ₂		Время инициации разрушения при - 5 °С, с	Длительность разрушения при - 5 °С, с	Время нициации разрушения при + 5 °С, с	Длительность разрушения при + 5 °С, с
Метод «Пастоформирование»					
МСМ-48	[Ag]/[Si]=0,003	74	146	68	130
	[Ag]/[Si]=0,020	53	116	46	98
	[Ag]/[Si]=0,080	46	113	30	90
МСМ-41	[Ag]/[Si]=0,003	70	140	64	180
	[Ag]/[Si]=0,020	50	120	34	108
	[Ag]/[Si]=0,080	40	94	26	87
SBA-15	[Ag]/[Si]=0,003	70	130	58	160
	[Ag]/[Si]=0,020	41	100	30	105
	[Ag]/[Si]=0,080	32	92	24	83
Метод «Гидротермальный темплатный синтез»					
МСМ-48	[Ag]/[Si]=0,003	96	150	68	160
	[Ag]/[Si]=0,020	64	103	40	90
	[Ag]/[Si]=0,080	52	90	44	112
МСМ-41	[Ag]/[Si]=0,003	104	150	56	170
	[Ag]/[Si]=0,020	68	121	24	90
	[Ag]/[Si]=0,080	45	100	39	110
SBA-15	[Ag]/[Si]=0,003	86	135	64	120
	[Ag]/[Si]=0,020	63	105	27	90
	[Ag]/[Si]=0,080	40	88	24	110

Примечание: при использовании немодифицированных кремнеоксидных структур длительность разрушения тумана составляет 180 с вне зависимости от температуры. Время инициации разрушения тумана для всех типов диоксида кремния составляет 150 с при - 5 °С и 118 с при + 5 °С

Из данных таблицы 4 следует, что длительность разрушения туманов возрастает по мере увеличения температуры. Несмотря на то, что удельный вес жидкости больше, чем удельный вес льда, при положительных температурах вода находится либо в паровой фазе, либо в сильно диспергированном состоянии. В этом случае вес единицы объёма тумана значительно уменьшается, и, как следствие, слабее формируются нисходящие потоки. Кроме того, иодид серебра в области положительных температур выполняет только роль генератора нисходящих потоков (капли воды увлекаются в нисходящее движение под

действием силы тяжести по мере осаждения частиц иодида серебра), и его кристаллическая форма не имеет решающего значения. В случае переохлажденных туманов (при отрицательных температурах) частицы иодида серебра являются как центрами льдообразования, так и генераторами нисходящих потоков.

Установлено, что для ГПМ AgI-SiO_2 , синтезированных методом «МПФ», в независимости от типа инертной матрицы, прослеживается прямо пропорциональная зависимость между соотношением $[\text{Ag}]/[\text{Si}]$ и эффективностью деструкции тумана как при $-5\text{ }^\circ\text{C}$, так и при $+5\text{ }^\circ\text{C}$. Установлено, что активность ГПМ AgI-SiO_2 в отношении разрушения перенасыщенной влагой области зависит от типа инертной матрицы и повышается в ряду Aerosil 380, MCM-48, MCM-41 и SBA-15.

Отмечено, что для образцов, полученных методом «ГТС», при осаждении переохлажденного тумана также проявляется прямая зависимость между эффективностью действия реагентов и соотношением $[\text{Ag}]/[\text{Si}]$. Однако, при разрушении теплого тумана зависимость между активностью и соотношением $[\text{Ag}]/[\text{Si}]$ имеет экстремальный характер и достигает максимального значения при $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,020$ - для MCM-48, $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,045$ - для MCM-41 и SBA-15. Данное явление объясняется малым размером кристаллитов и частиц AgI , а также высокой удельной поверхностью реагентов, большим объемом пор, и, как следствие, высокой адсорбционной способностью по отношению к влаге. При указанных соотношениях $[\text{Ag}]/[\text{Si}]$ иодид серебра не полностью блокирует поровое пространство при локализации на поверхности инертной кремнеоксидной матрицы, в результате чего она может выполнять роль центра конденсации влаги.

Установлено, что в независимости от метода синтеза наилучшей активностью в разрушении тумана проявляют образцы ГПМ AgI-SiO_2 на основе SBA-15, поскольку кремнезёмная матрица SBA-15 обладает порами большего размера, чем кремнеоксидные структуры типа MCM-48 и MCM-41.

Пятая глава посвящена исследованию термоустойчивости ГПМ AgI-SiO_2 , синтезированных методами «МПФ» и «ГТС». В ходе выполнения исследования установлено, что в независимости от метода синтеза внешний вид образцов ГПМ AgI-SiO_2 после высокотемпературной выдержки соответствует первоначальному рыхлому состоянию. Также отмечено, что термоустойчивость проявляется для образцов ГПМ AgI-SiO_2 при $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,08$.

Результаты ТГА показали, что потеря массы образцов ГПМ AgI-SiO_2 связаны с потерей связанной воды и возгонкой йода при превышении $850\text{ }^\circ\text{C}$. Установлено, что потеря массы составляет не более 10-20 масс. %, что в ряде случаев свидетельствует о сохранении в составе гибрида иодида серебра. На кривых ДСК образцов ГПМ можно наблюдать, что пик при $T=550\text{ }^\circ\text{C}$, соответствующий процессу плавления AgI , отсутствует.

Сравнение порошков AgI-SiO_2 , синтезированных предложенными методами показало, что наибольшей термоустойчивостью обладают ГПМ AgI-SiO_2 , полученные методом «ГТС». Так отмечено, что после выдержки при $1000\text{ }^\circ\text{C}$, сохраняются рефлексы при $2\theta = 22^\circ, 23^\circ, 25^\circ, 39^\circ, 43^\circ, 46^\circ$, соответствующие кристаллическим формам иодида серебра *Iodargyrite* (*Miersite*). Показано, что образцы ГПМ AgI-SiO_2 , полученные методом «МПФ» содержат в своем составе металлическое серебро (совокупность рефлексов при $2\theta = 38^\circ, 44^\circ$).

Установлено, что в независимости от метода синтеза термоустойчивость ГПМ AgI-SiO_2 полученных на кремнеоксидной матрице семейства MCM (MCM-48 и MCM-41) выше, чем для порошков на матрице SBA-15 и Aerosil 380 (для метода «МПФ»). Отмечено, что в независимости от метода синтеза, иодид серебра, сохранившейся в составе ГПМ AgI-

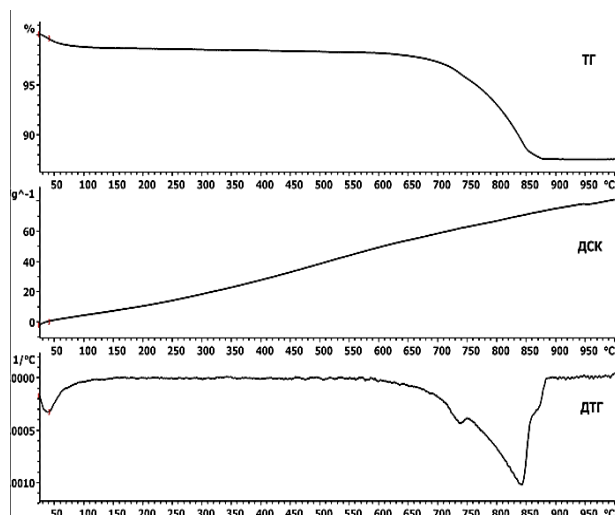


Рисунок 4 - Термограмма образца ГПМ AgI-SiO_2 , полученных методом «ГТС» на MCM-48, при $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,08$

Принципиально новым моментом разработанных технологических схем является ультразвуковое воздействие при приготовлении суспензии AgI-SiO_2 , что позволяет не только повысить дисперсность композита AgI-SiO_2 , но и добиться равномерного распределения кристаллов иодида серебра на поверхности агломератов диоксида кремния.

Технологическая схема получения гибридного порошкового реагента AgI-SiO_2 методом «МПФ» на основе SiO_2 с различными структурно-текстурными свойствами (пирогенного диоксида кремния Aerosil 380, мезофазного мезопористого диоксида кремния со структурой пор MCM-48, MCM-41 и SBA-15) заключается в приготовлении суспензии AgI-SiO_2 с использованием готовой кремнеоксидной матрицы. В качестве кремнеоксидной матрицы могут использоваться готовые коммерческие продукты.

Технологическая схема получения гибридного порошкового реагента AgI-SiO_2 методом «ГТС» представляет собой «золь-гель» технологию: одновременный процесс темплатной соконденсации оксида кремния и иодида серебра в гидротермальных условиях. Первоначально происходит приготовление раствора прекурсоров кремнеоксидных структур. В качестве темплатов используется катиногенный ПАВ - цетилтриметиламмония бромид (СТАВ, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$) и неионогенный ПАВ - Pluronic P123 (триблоксополимер состава $(\text{EtO})_{20}(\text{PrO})_{70}(\text{EtO})_{20}$, где EtO – мономер полиэтиленоксида $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-]$, PrO – мономер полипропиленоксида $[-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}-]$; $M_{\text{rCP}}=5800$). В качестве источника диоксида кремния используется тетраэтоксисилан (TEOS, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$). Затем в стационарном режиме происходит смешение всех компонентов синтеза ГПМ AgI-SiO_2 .

Разработанные технологические схемы включают процессы приготовления суспензии AgI-SiO_2 , ее промывание (от непрореагировавшего иодида калия, остатков темплата и т.д.), сушку, дробление, фракционирование и упаковку. Дисперсность гибридного порошкового материала AgI-SiO_2 определяется размерами используемых кремнеоксидных структур. Рассеянные фракции ГПМ AgI-SiO_2 представляют собой осадкопреобразующие реагенты определенного сорта, используемого для деструкции различных атмосферных явлений: менее 50 мкм для градовых и дождевых облаков, от 50 до 300 мкм для теплых и переохлажденных туманов. Фракция ГПМ AgI-SiO_2 размером более 300 мкм составляет не более 0,75 масс. % от общей массы полученного реагента и может также использоваться для борьбы с туманами.

SiO_2 обладает кристаллической структурой типа *Iodargyrite* (β -форма).

В шестой главе представлены технологические схемы (операционные и принципиальные) получения гибридных порошковых реагентов AgI-SiO_2 . Предлагаемые нами технологические схемы основаны на модификации кремнеоксидной матрицы кристаллами иодида серебра (рис. 6, 7).

Разработанные технологические схемы подразумевают стационарный режим приготовления суспензии ГПМ AgI-SiO_2 из прекурсоров иодида серебра (нитрата серебра и иодида калия) и суспензии сформированной (метод «МПФ») и раствора несформированной (метод «ГТС») кремнеоксидной структуры.

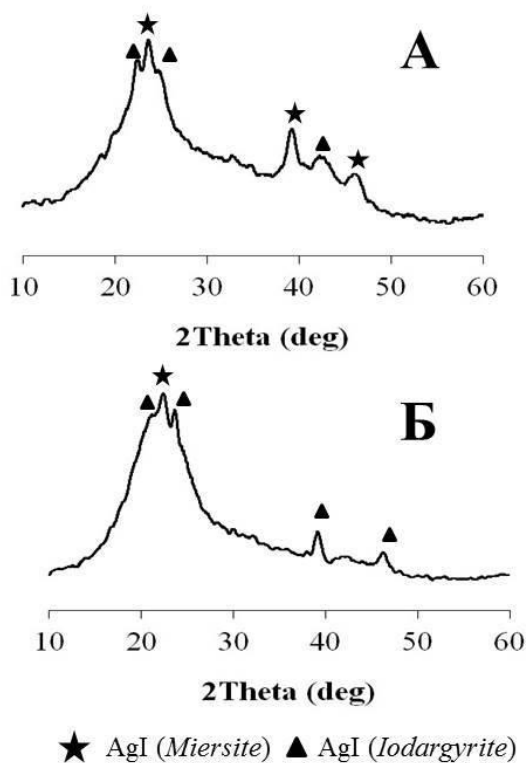


Рисунок 5 – Рентгенограммы образцов ГПМ AgI-SiO_2 , полученных методом «ГТС» на МСМ-48, при $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,08$:

А – до термического воздействия,

Б – после термического воздействия

Установлено, что технологические схемы «МПФ» и «ГТС» позволяют повысить термостабильность иодида серебра до 1000°C и повысить диапазон его осадкопреобразующей активности до положительных температур (табл. 5).

Несмотря на то, что метод «Гидротермальная темплатная соконденсация» позволяет получать ГПМ AgI-SiO_2 с большим содержанием $\beta\text{-AgI}$, сравнительный анализ предложенных технологических схем показал, что в основу промышленного синтеза ГПМ AgI-SiO_2 целесообразно включать метод «Пастоформирование», поскольку он характеризуется меньшими затратами на аппаратное оформление процесса, доступностью технологических стадий, меньшей длительностью процесса синтеза.

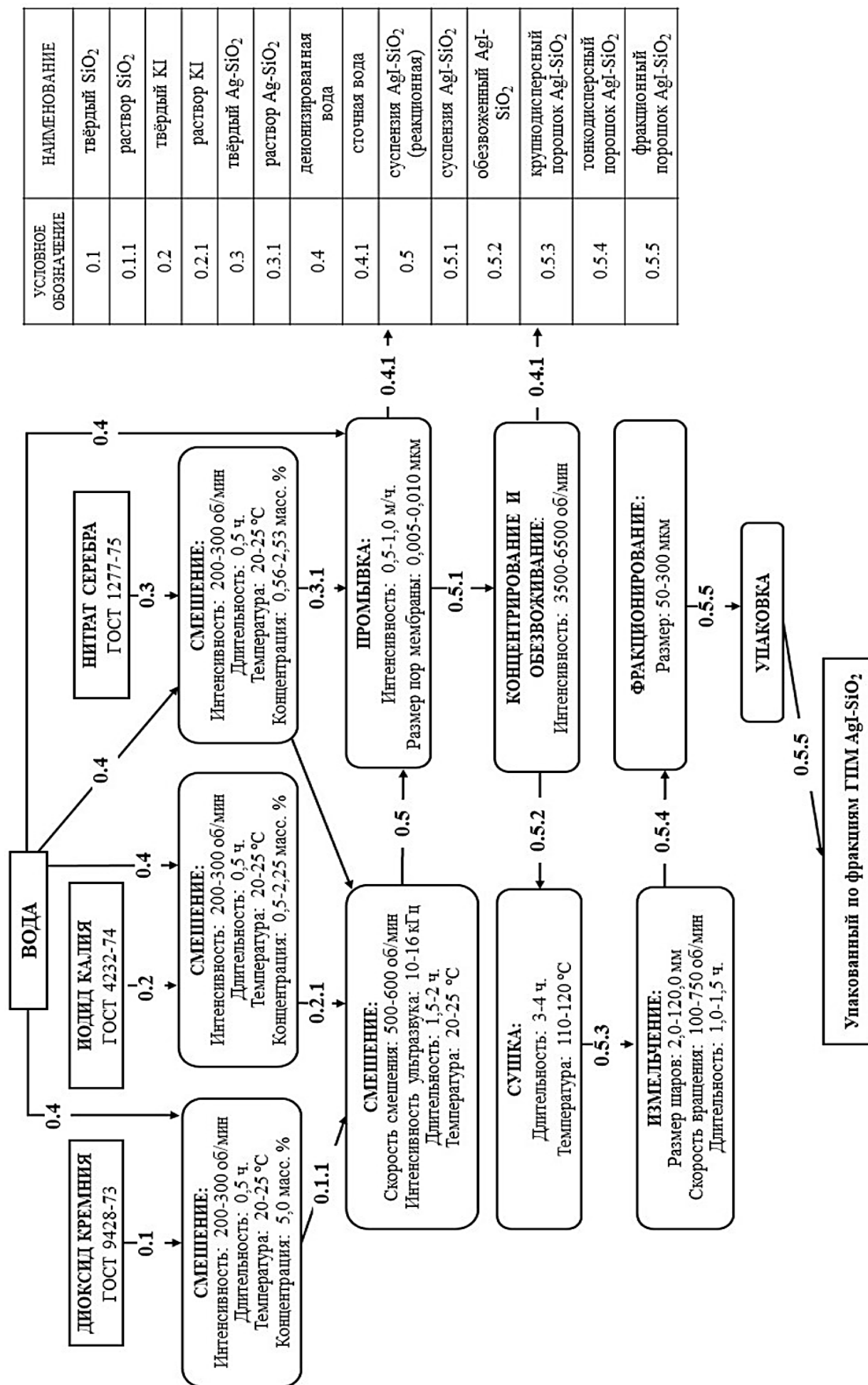
Иодид серебра, полученный по традиционной технологии, и продукты его сгорания при использовании пиротехнических составов и смесевых твердых ракетных топлив относятся к высоко опасным веществам 2-4 класса. При использовании гибридного порошкового материала AgI-SiO_2 в качестве осадкопреобразующего реагента происходит снижение токсикологической нагрузки на окружающую среду, т.к. происходит уменьшение доли иодида серебра за счет использования малотоксичного диоксида кремния. Доля малотоксичного диоксида кремния в составе ГПМ AgI-SiO_2 составляет 75-95 масс. %. Диоксид кремния способствует повышению индифферентности синтезированного реагента, тормозит химические реакции, протекающие с иодидом серебра и продуктами его деструкции, в результате чего уменьшается вероятность острого воздействия, а кумулятивный эффект будет снижен в 2-3 раза.

Предлагаемые технологические схемы могут быть реализованы на стандартных промышленных реакторах с верхнеприводными перемешивающими устройствами, автоклавах, центробежных сепараторах, шнековых сушилках, шаровых мельницах, виброситах и т.д.

Параметром контроля производства является концентрация серебра, как наиболее дорогостоящего компонента. Выходным параметром контроля готового ГПМ AgI-SiO_2 является дисперсность. Параметрами экологического контроля является количество аэрозоля иодида серебра на стадиях сушки и дробления (ПДК р.з. = $0,5 \text{ мкг/м}^3$).

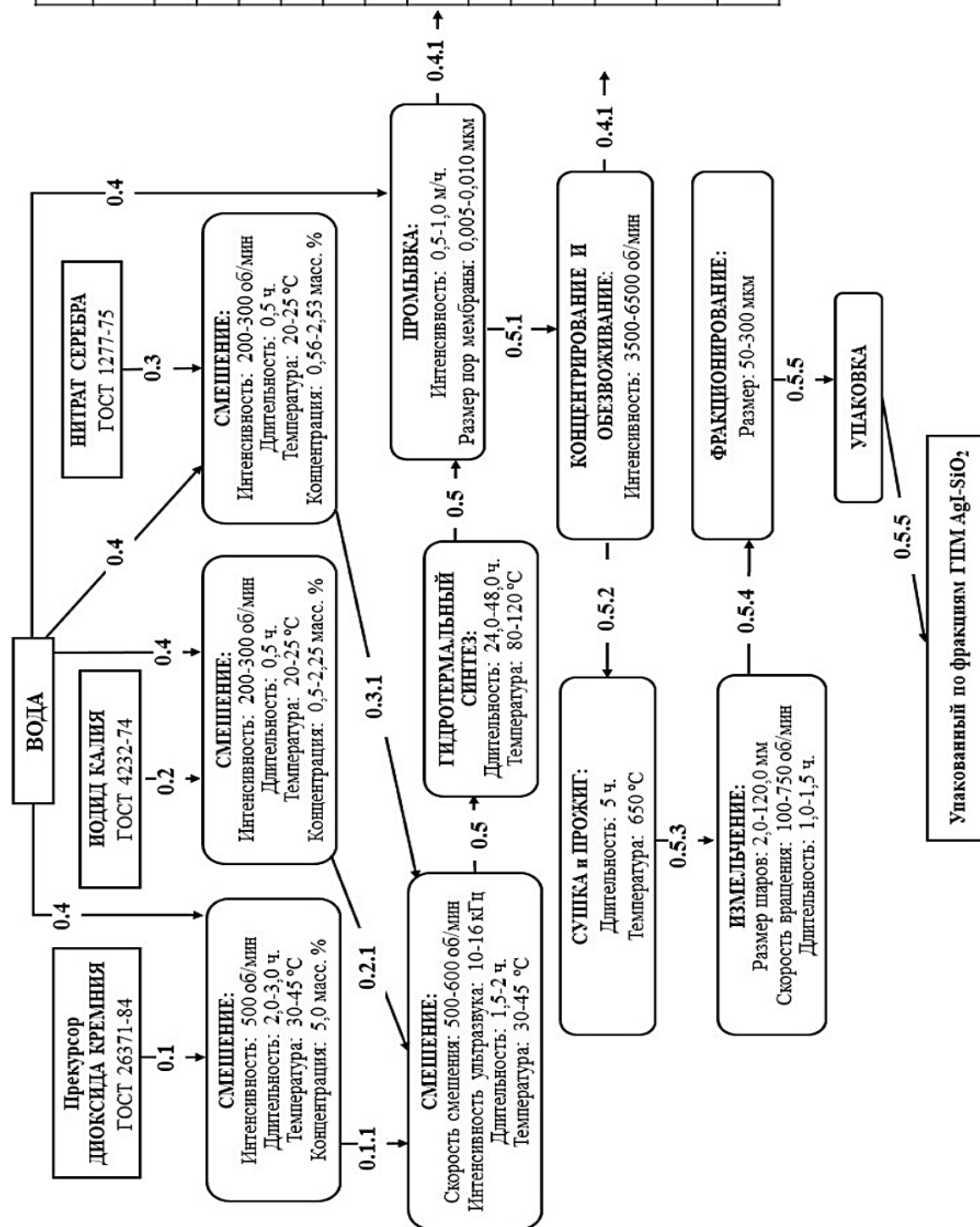
Установлено, что иодид серебра, входящий в состав гибридного порошкового материала AgI-SiO_2 , полученного разработанными способами, обладает более однородной дисперсностью.

Показано, что разработанные методы позволяют перераспределить соотношение кристаллических форм иодида серебра в синтезированных реагентах сторону преимущественного образования β -структуры за счет уменьшения доли γ и α -форм.



УСЛОВНОЕ ОБОЗНАЧЕНИЕ	НАИМЕНОВАНИЕ
0.1	твёрдый SiO ₂
0.1.1	раствор SiO ₂
0.2	твёрдый KI
0.2.1	раствор KI
0.3	твёрдый Ag-SiO ₂
0.3.1	раствор Ag-SiO ₂
0.4	деионизированная вода
0.4.1	сточная вода
0.5	суспензия AgI-SiO ₂ (реакционная)
0.5.1	суспензия AgI-SiO ₂
0.5.2	обезвоженный AgI-SiO ₂
0.5.3	крупнодисперсный порошок AgI-SiO ₂
0.5.4	тонкодисперсный порошок AgI-SiO ₂
0.5.5	фракционный порошок AgI-SiO ₂

Рисунок 6 – Операционная схема получения гибридного порошкового материалов AgI-SiO₂ методом «МПФ»



УСЛОВНОЕ ОБОЗНАЧЕНИЕ	НАИМЕНОВАНИЕ
0.1	компоненты гидротермального синтеза
0.1.1	раствор прекурсора SiO ₂
0.2	твёрдый KI
0.2.1	раствор KI
0.3	твёрдый AgNO ₃
0.3.1	раствор AgNO ₃
0.4	деионизированная вода
0.4.1	суспензия AgI-SiO ₂ (реакционная)
0.5	сточная вода
0.5.1	суспензия AgI-SiO ₂
0.5.2	обезвоженный AgI-SiO ₂
0.5.3	крупнодисперсный порошок AgI-SiO ₂
0.5.4	тонкодисперсный порошок AgI-SiO ₂
0.5.5	фракционный порошок AgI-SiO ₂

Рисунок 7 – Операционная схема получения гибридного порошкового материалов AgI-SiO₂ методом «ГТС»

Таблица 5 – Усредненные характеристические особенности иодида серебра, полученного традиционной технологией и разработанными методами

Показатель	Традиционная технологическая схема	Технологическая схема «МПФ»	Технологическая схема «ГТС»
Размер кристаллита, нм	35-130	20-55	5-40
Соотношения кристаллических форм $\gamma/\beta/\alpha$ до нагрева, %	40/50/10	10/75/15	10/85/5
Соотношения кристаллических форм $\gamma/\beta/\alpha$ после нагрева, %	1/5/94	1/61/23	1/92/7
Диапазон термоустойчивости, °C	до 700	до 1000	до 1000
Диапазон активности, °C	от – 40 до – 10	от – 40 до + 5	от – 40 до + 5

Примечание: соотношения кристаллических форм иодида серебра определено посредством интерпретации результатов дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа. Для иодида серебра характерен полиморфизм кристаллической решетки: γ -форма – структура цинковой обманки, β -форма – структура вюрцита, α – объемноцентрированная кубическая упаковка. Температура фазовых переходов составляет 136 °C для перехода $\gamma \rightarrow \beta$ и 147 °C для $\beta \rightarrow \alpha$. Наличие пика теплопоглощения является качественной характеристикой, обуславливающей наличие той или иной кристаллической формы. Отмечено, что в готовом ГПМ AgI-SiO₂ наблюдается выраженное уменьшение величины пика перехода $\gamma \rightarrow \beta$ по сравнению с переходом $\beta \rightarrow \alpha$. Идентификация фаз β и/или α формы в иодиде серебра после термического воздействия осуществлялась по картотеке JCPDS дифрактометра.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны две технологические схемы получения полифункциональных гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂, предназначенных для изменения неблагоприятной метеорологической обстановки, на основе методов пастоформирования «МПФ» и гидротермального синтеза «ГТС».

2. Изучены физико-химические основы технологий синтеза и общие тенденции создания гибридных порошковых материалов на основе иодида серебра и кремнеоксидных матриц различных типов: пирогенного диоксида кремния Aerosil 380, а также диоксида кремния со структурой пор MCM-48, MCM-41 и SBA-15.

3. Определен рецептурный состав, оптимизированы технологические параметры и приведены технологические схемы получения гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂, предназначенных для улучшения конденсационной и льдообразующей активности.

4. Показано, что соотношение $[Ag]/[Si]$, при котором инициируется кристаллообразование целевой льдообразующей фазы β -AgI в составе ГПМ AgI-SiO₂, определяется методом синтеза. Так, при получении AgI-SiO₂ методом «МПФ», независимо от типа инертной матрицы, мольное соотношение компонентов составляет $[Ag]/[Si]=0,003$. При получении ГПМ AgI-SiO₂ методом «ГТС» мольное соотношение $[Ag]/[Si]$, при котором инициируется кристаллизация β -AgI, зависит от типа кремнезёмной матрицы. В этом случае, при получении ГПМ, на основе MCM-48, при синтезе необходимо брать количество реактивов, чтобы соблюдалась пропорция $[Ag]/[Si]=0,045$; на основе диоксида кремния с более крупными порами MCM-41 и SBA-15 - $[Ag]/[Si]=0,08$.

5. Методом атомно-адсорбционной спектроскопии определено, что содержание иодида серебра (от расчетного количества) в составе ГПМ AgI-SiO₂, синтезированного методом «ГТС» составляет не менее 70 %, «МПФ» – не менее 90 %.

6. Отмечено, что структурно-текстурные свойства, морфологические особенности и реологические свойства порошковых материалов AgI-SiO₂ характеризуются особенностями используемых кремнеоксидных матриц и не зависят от метода получения самих порошков.

7. Установлено, предложенные технологические схемы синтеза позволяют получать гибридные реагенты AgI-SiO₂, обладающие высокой степенью сыпучести, хорошей распыляемостью, минимальной слеживаемостью и влагопоглощением не более 30,0 мас. % в статических условиях (при хранении).

8. Показано, что синтезированные ГПМ AgI-SiO₂ активны в отношении разрушения теплых и переохлажденных туманов. Отмечено, что эффективность ГПМ AgI-SiO₂ при разрушении туманов определяется особенностями кремнеоксидных матриц и зависит от соотношения [Ag]/[Si] в составе реагентов.

9. Определено, что термоустойчивость иодида серебра повышается в присутствии диоксида кремния и зависит от мольного соотношения [Ag]/[Si] в составе гибридного порошкового материала. Показано, что кремнеоксидная матрица ГПМ AgI-SiO₂ способствует смещению равновесия в сторону образования β-формы при формировании иодида серебра. Показано, что получение гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ по предложенным технологическим схемам «МПФ» и «ГТС» позволяет увеличить содержание β-AgI в 1,5 и в 1,7 раз соответственно по сравнению с иодидом серебра, полученным традиционным путем.

10. Установлено, что термоустойчивостью обладают гибридные порошковые материалы, синтезированные на инертной матрице типа МСМ: МСМ-48 и МСМ-41. Наибольшая термоустойчивость характерна для образцов гибридов AgI-SiO₂, синтезированных методом «Гидротермальная темплатная соконденсация».

11. Определено, что разработанные технологии синтеза гибридного порошкового материала AgI-SiO₂ позволяют создать термоустойчивый реагент, который активен в разрушении туманов в диапазоне от минус 40 °С до плюс 5 °С и обладает и сниженным расходом на объем обрабатываемой области.

12. Лабораторией ФГБУ «Центральная аэрологическая обсерватория» (г. Долгопрудный, М.О.) подтверждена эффективность разработанных гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ в разрушении переохлажденного водного тумана.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

Работы, опубликованные в ведущих рецензируемых научных изданиях, и в изданиях, приравненных к ним:

1. Вальцифер В. А. Синтез и структурные особенности гибридных порошковых материалов на основе коллоидного диоксида кремния и иодида серебра / **А. С. Аверкина**, Т. Е. Ощепкова, В. А. Вальцифер, В. Н. Стрельников // Неорганические материалы. – Т.56. – 2020. – С. 860-Переводная версия: Inorganic Materials. – V. 56. – 2020. – P. 815-819. 864 (Web of Science, Scopus).

2. Kondrashova N. B. The Influence Preparation Way on Properties Powders AgI-SiO₂ / **A. S. Averkina**, N. B. Kondrashova, I. V. Valtsifer, V. A. Valtsifer // Silicon. – V. 14. – 2021. – P. 5415-5425 (Scopus).

3. Кондрашова Н. Б. Получение гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 , их свойства и применение в качестве осадкопреобразующих реагентов // **Аверкина А. С.**, Кондрашова Н. Б., Вальцифер В. А. // Вестник технологического университета. – Т.25. – № 7. – 2022. – С. 31-38.

Другие публикации по теме диссертации:

1. **Аверкина А. С.**, Вальцифер В. А., Кондрашова Н. Б., Вальцифер И. В.. Изучение характеристических особенностей гибридного порошкового материала AgI-SiO_2 как нового льдообразующего реагента // Бутлеровские сообщения. – 2021. - Т.68. - С.53-58.

2. **Аверкина А. С.**, Кондрашова Н. Б., Вальцифер В. А. Влияние способа синтеза гибридного порошкового материала $\text{SiO}_2 - \text{AgI}$ на его текстурные свойства. // Материалы международной научно-практической конференции «Fundamental and applied scientific research». - 2019. – Р. 32-41.

3. **Аверкина А. С.**, Целищев Ю. Г. Влияние дисперсности частиц наполнителя на реологические свойства полимерной композиции. // Материалы молодежной школы-конференции «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение». - 2020. – С. 83-84.

4. **Аверкина А. С.**, Вальцифер В. А. Гибридные порошковые материалы на основе диоксида кремния и иодида серебра: синтез и характеристические особенности // Материалы VII молодежной школы-конференции «Современные аспекты химии». - 2020. – С. 77-80.

5. **Аверкина А. С.**, Вальцифер В. А. Влияние предшественника кремнеоксидной матрицы на содержание в составе гибридного порошкового материала иодида серебра // Материалы VIII молодежной школы-конференции «Современные аспекты химии. – 2021. – С. 72-74.

6. **Аверкина А.С.**, Вальцифер В.А., Кондрашова Н.А., Саенко Е.В., Вальцифер И.В. Гибридный AgI-SiO_2 компонент высокоэнергетических конденсированных систем для конденсации атмосферной влаги // Проектирование систем вооружения боеприпасов и измерительных комплексов : труды 18-й Всероссийской научно-технической конференции (30 сентября – 1 октября 2021 года, г. Нижний Тагил) / Министерство науки и высшего образования РФ ; ФГАОУ ВО «УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина», Нижнетагильский технологический институт (филиал). - 2022. — С. 8-17.