

**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Пермский федеральный исследовательский центр
Уральского отделения Российской академии наук**

На правах рукописи

Аверкина Анастасия Сергеевна

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

Специальность 2.6.7

Технология неорганических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

Доктор технических наук

Вальцифер Виктор Александрович

Пермь – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	11
1.1. Технологии искусственного управления осадками: общие представления об опасных природных явлениях.....	11
1.2. Разновидности твердофазных реагентов и способы их воздействия на низкие облака и туманы. Эффективность технологий управления осадками.	15
1.2.1. Виды твердофазных реагентов для технологии искусственного управления осадками.....	15
1.2.2. Проблемы применения твердофазных реагентов. Возможные пути решения проблем.....	18
1.3. Способы получения гибридных порошковых материалов.....	20
1.3.1. Современные методы синтеза функциональных материалов в зависимости от глубины модификации.....	20
1.3.2. Обзор перспективных методов создания гибридных порошковых материалов по типу AgI-SiO_2	27
1.3.3. Теоретические представления о создании гибридных порошковых материалов.....	31
1.4. Особенности носителей, используемых для получения гибридных порошковых материалов с модификатором AgI	33
1.4.1. Особенности суперабсорбирующих полимеров.....	33
1.4.2. Характеристические свойства разновидностей диоксида кремния как матрицы для гибридного порошкового материала.....	36
1.5. Эксплуатационные характеристики порошковых материалов.....	42
1.6. Выводы по главе.....	44
2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	46
3. РАЗРАБОТКА СПОСОБА СИНТЕЗА ГИБРИДНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ AgI-SiO_2 И ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ СИНТЕЗИРОВАННЫХ РЕАГЕНТОВ.....	52
3.1. Разработка методов синтеза ГПМ AgI-SiO_2	52
3.2. Характеристические особенности гибридных порошков AgI-SiO_2 ,	58

	полученных методом «Пастоформирование».....	
3.2.1.	Характеристические особенности гибридных порошков AgI-SiO ₂ , полученных методом «Пастоформирование» на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния	58
3.2.2.	Характеристические особенности гибридных порошков AgI-SiO ₂ , полученных методом «Пастоформирование» на основе пирогенного диоксида кремния Aerosil 380	77
3.3.	Характеристические особенности гибридных порошков AgI-SiO ₂ , полученных методом «Гидротермальная темплатная соконденсация» на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния.....	83
3.4.	Моделирование процесса покрытия частиц кремнеоксидной матрицы кристаллами иодида серебра.....	101
3.5.	Выводы по главе.....	104
4.	ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИБРИДНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ AgI-SiO ₂	105
4.1.	Технические характеристики гибридных порошковых материалов AgI-SiO ₂ , полученных методом «Пастоформирование»	107
4.1.1.	Технические характеристики гибридных порошковых материалов AgI-SiO ₂ , полученных методом «Пастоформирование» на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния	107
4.1.2.	Технические характеристики гибридных порошковых материалов AgI-SiO ₂ , полученных методом «Пастоформирование» на основе пирогенного диоксида кремния	122
4.2.	Технические характеристики гибридных порошковых материалов AgI-SiO ₂ , полученных методом «Гидротермальная темплатная соконденсация».....	128
4.3.	Выводы по главе.....	139
5.	ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТИ ГИБРИДНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ AgI-SiO ₂	140
5.1.	Термоустойчивость гибридных порошковых материалов AgI-SiO ₂ , полученных методом «Пастообразование»	141
5.2.	Термоустойчивость гибридных порошковых материалов AgI-SiO ₂ , полученных методом «Гидротермальный темплатный синтез»	146
5.3.	Выводы по главе.....	150
6.	РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПОЛУЧЕНИЯ	151

	ГИБРИДНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ AgI-SiO ₂	
6.1.	Технологическая схема получения иодида серебра.....	152
6.2	Технологическая схема получения гибридных порошковых материалов AgI-SiO ₂	155
6.2.1	Технологическая схема получения гибридных порошковых материалов AgI-SiO ₂ методом «Пастоформирование»	156
6.2.2.	Технологическая схема получения гибридных порошковых материалов AgI-SiO ₂ методом «Гидротермальная темплатная соконденсация».....	159
6.3.	Технико-экономическая оценка эффективности результатов внедрения технологических схем получения гибридных порошковых материалов AgI-SiO ₂	163
6.4.	Сравнительная оценка характеристических особенностей иодида серебра, полученная различными технологиями.....	166
	Выводы по главе.....	169
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	170
	СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	172
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	173
	ПРИЛОЖЕНИЕ.....	192

ВВЕДЕНИЕ

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-SiO₂ 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 β - 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 β - AgI , в составе гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 до ~ 1000 °С.

- Показано, что наибольшая термоустойчивость β -AgI характерна для AgI-SiO₂ на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния семейства MCM.
- Определено, что после выдержки при 1000 °С гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂, полученных методами МПФ и ГТС, количество кристаллических форм AgI, в том числе целевой фазы β -AgI, в исследуемых образцах превышает их содержание в иодиде 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-SiO₂ 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 °С до плюс 5 °С. Отмечено, что термоустойчивость иодида серебра в составе ГПМ AgI-SiO₂ может быть повышена до 1000 °С. Показано, что ГПМ AgI-SiO₂, синтезированные методом «МПФ», использоваться в качестве реагентов для аэрозольных генераторов, а гибриды AgI-SiO₂, 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-SiO₂ позволят снизить расход дорогостоящего реагента AgI на единицу обрабатываемого объема области атмосферы. Показано, что количество гибридного порошкового реагента AgI-SiO₂, 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-SiO₂ 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-SiO₂. При выполнении работы использовалось современное лабораторное оборудование: дифрактометр XRD-7000 (Shimadzu, Япония), анализатор удельной поверхности и пористости ASAP 2020 (Micromeritics, США), сканирующий электронный микроскоп FEI QUANTA 650 FEG с системой микроанализа EDAX Trident XM 4 (Нидерланды), лазерный анализатор размера частиц ZetaPals (brookhaven Instrument Corporation, США), калориметр DSC 882e/400 Mettler Toledo, Швейцария, синхронный термоанализатор TGA/DSC 1 (METTLER-TOLEDO, Швейцария), атомно-абсорбционный спектрофотометр Thermo Fisher Scientific iCE 3500 (Thermo Fisher Scientific, США), лазерный дифрактор HELOS (H4456) & RODOS/T4 (Sympha 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 методом анализа, точностью и воспроизводимостью подходов, используемых для обработки полученных аналитических данных.

Апробация работы. Основное содержание диссертационного исследования 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 Всероссийская конференция с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», г. Пермь, 2019 г.; VII и VIII молодежная школа-конференция «Современные аспекты химии», г. Пермь, 2020-2021 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 Scopus и Web of Science.

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

1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1. Технологии искусственного управления осадками: общие представления об опасных природных явлениях

Среди метеорологических явлений, влияющих на все сферы деятельности человека, выделяется ряд, способный оказывать крайне негативные последствия. Такими природными явлениями являются туманы и облака, вызывающие градобитие, шквальные ливни [1-3]. Анализ информационных ресурсов показал, что экономические убытки, понесенные после неблагоприятных метеорологических явлений, достигают значений нескольких сотен миллионов долларов ежегодно [4-6]. Кроме того, помимо колоссального экономического ущерба, существует риск возникновения смертельных исходов. На протяжении 60 лет у нас в стране и за рубежом, ученые и специалисты активно занимаются исследованиями, направленными на разработку методов и технических средств искусственного управления природными явлениями или предотвращения их последствий [4, 5, 7-10].

Экстренное предотвращение опасных природных явлений является главной задачей технологий искусственного управления осадками [1-4, 8, 9]. Основными видами работ по улучшению метеорологической обстановки являются воздействие на облака (предотвращение градобития, стимулирование осадков) и туманы. При реализации технологий искусственного управления осадками используются специальные вещества, вызывающие осаждение конденсированных частиц воды, т.е. формирование нисходящих потоков. Формирование нисходящих потоков происходит как за счет укрупнения частиц влаги атмосферы, так и за счет образования вертикального потока воздуха [4, 9, 11, 12].

Проблема засева облаков, находящихся в высоких слоях атмосферы на высоте более 3 км, решается с помощью применения льдообразующих реагентов, поскольку молекулы воды в таких климатических условиях существуют только в виде льдинок/снежинок (содержание твердой фазы составляет не менее 92 %) [13-15]. В этом случае для разрушения облака и предотвращения градобития достаточно введение в перенасыщенную влагой область воздушной массы искусственных кристаллических ядер, обладающих гомогенным механизмом стимуляции процесса кристаллизации. Данный механизм подразумевает, что после процесса введения в неравновесную область стимуляторов кристаллообразования искусственного очага начинает развиваться контролируемая пространственная переориентация существующих кристаллов льда, их коагуляция и дальнейшее осаждение. Засев облаков типа Cu (кучевые), Sc (слоисто-

кучевые), Ns (слоистодождевые), St (слоистые), содержащих около 80 % твердофазных частиц воды, имеет затруднения, связанные с изменением профиля температуры, что приводит к возникновению локальных областей с положительными температурами, в которых капли воды могут находиться только в жидком состоянии [16, 17]. Полное разрушение таких облаков происходит только с применением нескольких видов реагентов (хладореагентов и гигроскопических веществ), проявляющих разный механизм конденсации. При необходимости экстренного предотвращения сильных ливней, проводится разрушение кучево-дождевых облаков, водность которых значительно увеличивается по мере опускания нижнего края, что сопровождается изменением соотношения твердой фазы воды к жидкой с 80/20 до 35/65. В этом случае используются гигроскопические вещества (хлориды натрия, калия, магния) и гидравлические вяжущие вещества (цемент), которые способны уменьшить влагосодержание области приблизительно на 30 % [11, 12, 18, 19].

В настоящее время существующие способы активного воздействия [15, 19-26] (рис. 1.1) на опасные природные явления, опираясь на физические, химические и физико-химические процессы, осуществляются с использованием авиации или с помощью наземных установок. Они подразделяются на:

- авиационные и наземные установки с применением генераторов аэрозолей жидкого азота и жидкого пропана;
- авиационные и наземные пиротехнические составы с льдообразующими, хладореагентами и гигроскопичными реагентами;
- различные методы электрического воздействия, в том числе основанные на генерации в атмосфере коронных разрядов.

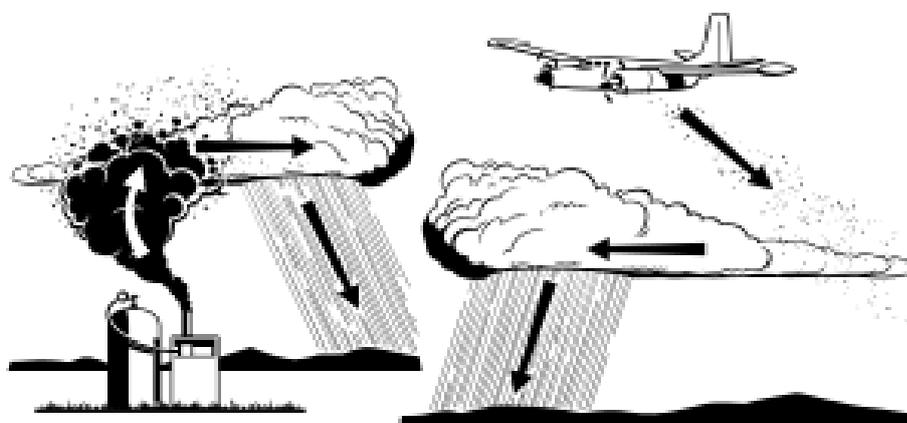


Рисунок 1.1 – Технологии посева облаков

Процесс разрушения туманов является значительно более сложной технологией, чем разрушение облака, поскольку туман возникает в приземном слое атмосферы при

относительно малом градиенте температур в области [9, 27, 28]. Температурный диапазон, при котором происходит формирование и существование данного опасного природного явления, составляет от минус 10 °С до плюс 15 °С. Туман, возникающий при температурах выше 0 °С, обладает водностью 1,0-1,5 г/м³ и содержит воду в двух агрегатных состояниях: пар и жидкость, при этом средний размер отдельных капель составляет 2-5 мкм. Туман, формирующийся при отрицательных температурах, влагонасыщен до значений 0,05-0,75 г/м³, а вода существует в трех формах: пар, жидкие капли (размер 0,5-2,5 мкм) и кристаллы льда (размер до 1 мкм) [23, 27-29].

Методы активного разрушения туманов для повышения дальности видимости базируются на тех же физических принципах, что и в случае воздействия на облака [27, 31-39] (рис. 1.2). Для разрушения туманов, с учетом природы явления, используются следующие методы:

- установки механического разрушения, основанного на методах вихревого воздействия;
- установки теплового разрушения, подразумевающие локальное нагревание и испарение капель и кристаллов воды;
- наземные генераторы, распыляющие аэрозоли жидкого азота и жидкого пропана;
- наземные установки по генерации льдообразующего агента и гигроскопичных реагентов;
- пиротехнические составы с льдообразующими и гигроскопичными реагентами.

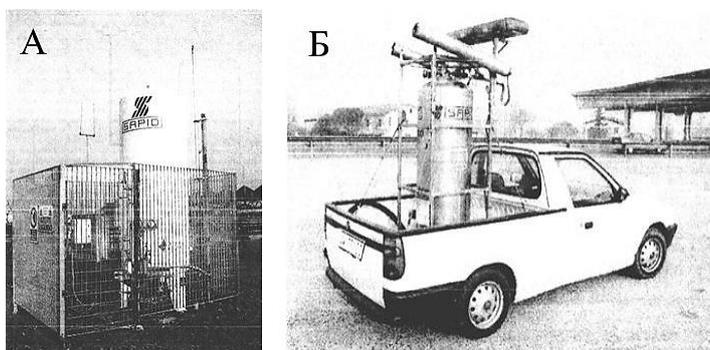


Рисунок 1.2 – Установки для разрушения туманов в аэропорту с помощью генераторов, распыляющих аэрозоль жидкого азота: А – стационарная установка; Б – мобильный модуль

В технологиях искусственного управления осадков наиболее распространенные порошковые реагенты, представляющие собой гигроскопические и льдообразующие вещества. Гигроскопические вещества, поглощая жидкие капли воды и стимулируя их осаждение, используются для борьбы с туманами, образованными при положительных температурах. Льдообразующие вещества усиливают естественные процессы

кристаллизации (влагопоглощения и сублимации) влаги атмосферы, а, следовательно, проявляют эффективность в разрушении переохлажденных туманов [14, 15-19]. В отличие от теплых туманов, переохлажденные туманы наиболее длительны по времени существования и для их разрушения требуются механические смеси обоих видов порошковых реагентов.

Таким образом, при разрушении низких атмосферных облаков и приземных туманов существует общая тенденция применения твердофазных гигроскопических и льдообразующих реагентов как для авиационных, так и для наземных установок, вследствие чего исследовательские работы в этой области имеют высокую актуальность. В свою очередь льдообразующие реагенты подразделяются на вещества, образующие гомогенные зародыши (кристаллы углекислоты) и гетерофазные ледяные зародыши (иодид серебра) [11, 12, 36, 44, 45].

1.2. Разновидности твердофазных реагентов и способы их воздействия на низкие облака и туманы. Эффективность технологий управления осадками

1.2.1. Виды твердофазных реагентов для технологии искусственного управления осадками

Гигроскопические и льдообразующие реагенты реализуют принципиально разные механизмы воздействия на частицы воды воздуха.

Для гигроскопических частиц (хлорид натрия, кальция, магния), введенных в область с высоким влажностью, характерно образование на поверхности этих частиц пленок водного раствора [26] (рис. 1.3).

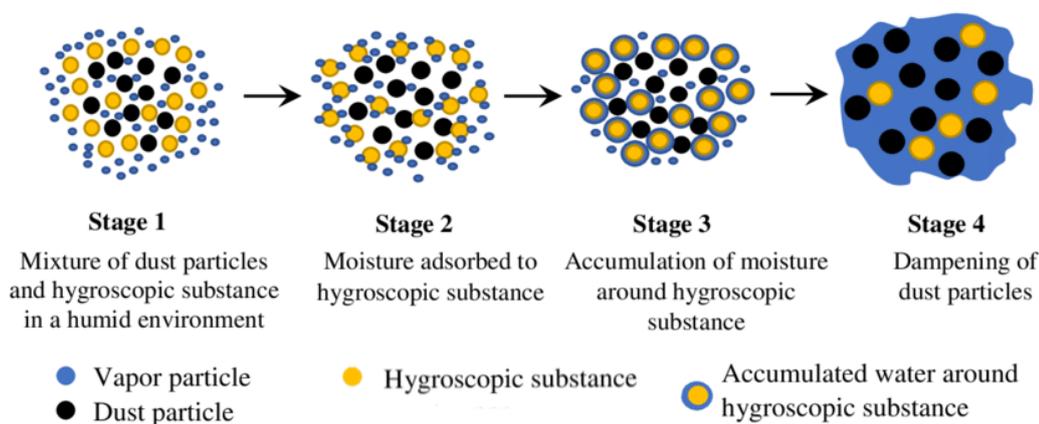


Рисунок 1.3 – Схематическое изображения принципа действия гигроскопических веществ

Интенсивность конденсационных процессов на гигроскопических частицах происходит вследствие разности упругости паров воды над частицей и над каплей чистой воды. Таким образом, уменьшение количества влаги в единице пространства происходит благодаря замене естественных центров конденсации капель облака на искусственные. В качестве гигроскопических веществ используются неорганические соединения, хорошо растворимые в воде: хлориды натрия, кальция, магния [26, 46-49]. Первые опытные данные по засеву облаков с помощью гигроскопических веществ были получены в конце 20 века в России, Южной Америке, Мексике, Таиланде [26, 50, 51].

Принцип действия льдообразующего вещества по типу гетерофазных зародышей – иодида серебра - основан на том, что кристаллическая структура β -AgI (типа вюрцит) аналогична структуре естественного льда Ih, вследствие чего частицы β -AgI оказываются такими же эффективными льдообразующими ядрами, как и ледяные частицы [4, 7, 9, 24, 36, 37, 44, 52, 53] (рис. 1.4).

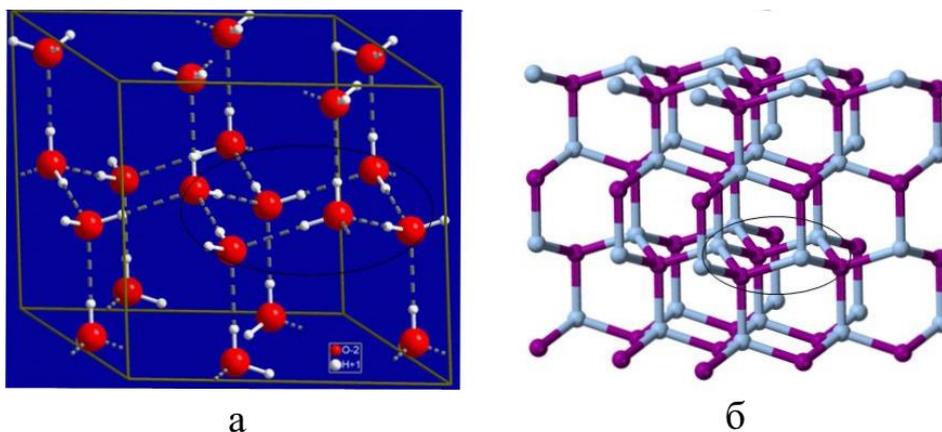


Рисунок 1.4 – Гексагональные структуры кристаллических решеток: а – лед, б – иодид серебра

В середине 20 века считалось, что оптимальный размер частиц аэрозоля β -AgI составляет 10-1000 нм [40, 47, 54-57]. Позднее ученые из области метеорологии и кристаллографии Edwards, Marcoli, Zhang [57-60] определили, что высокая кристаллизационная способность частиц аэрозоля β -AgI обеспечивается многочисленными поверхностными микротрещинами, действующими в качестве активных центров в сочетании с его комплементарной льду кристаллической структурой. Эффективность аэрозолей как стимуляторов зарождения водяного пара при отрицательных температурах определяется поверхностной плотностью и геометрией дефектов на поверхности частиц [4, 9, 44, 55]. При этом температурный порог активности для иодида серебра по данным разных авторов составляет от минус 4 до минус 6 °С. Исследователи Edwards и Evans [57, 58] в своих работах доказали, что помимо размера частиц иодида серебра при формировании льдообразующей активности значение имеет и заряд частицы. Было показано, что максимальную активность при наибольших температурах замерзания имеют частицы, обладающие нейтральным зарядом. Появление заряда на поверхности приводит к постепенному ухудшению активности и повышению значения температуры активации ледяного ядра. Однако исследователи Fukuta, Paik, Fraux и Doye [61] установили, что небольшая некомпенсированность заряда не мешает протеканию энтропийных процессов между гранью кристалла AgI и молекулами воды (рис. 1.5) [62].

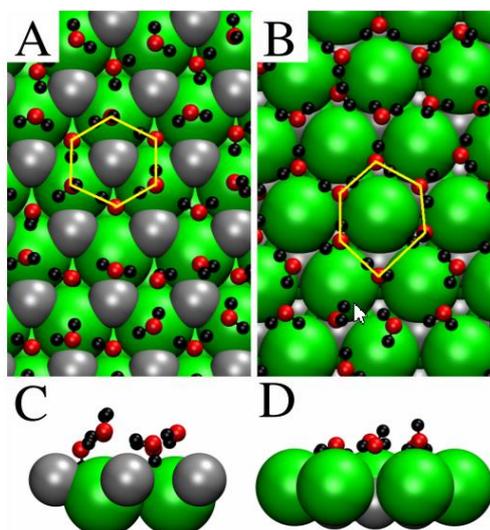


Рисунок 1.5 – Схематическое изображение молекул воды на поверхностях AgI.: А (вид сверху), С (вид сбоку) – вода на поверхности грани кристалла, детерминированного ионами серебра; В (вид сверху), D (вид сбоку) – вода на поверхности грани кристалла, детерминированного ионами йода. Цвета для ионов серебра, ионов йодида, атомов кислорода и атомов водорода - серебро, зеленый, красный и черный соответственно. Желтые линии подчеркивают шестиугольное расположение воды на поверхности.

Возникновение заряда на поверхности частиц иодида серебра, полученных в результате золь-гель метода (реакция между иодидом калия и нитратом серебра), объясняется с точки зрения образования зольной мицеллы, состоящей из кристаллического незаряженного ядра AgI, а также адсорбционного и диффузионного слоя, обладающих противоположным зарядом. Так, в случае избытка нитрата серебра суммарный заряд частицы AgI будет положительным, в случае избытка иодида калия – отрицательным. В более поздних работах ученых [57, 58, 63, 64] было установлено, что для процесса льдообразования на поверхности частицы иодида серебра достаточно только контакта капли влаги, находящейся в неравновесном состоянии, с поверхностью кристалла, вследствие чего размер кристаллического активатора может быть увеличен до 0,5-5,0 мкм. Таким образом, спустя более 60 лет исследований кристаллов иодида серебра были определены основные механизмы его льдообразующей активности и подтверждена необходимость преимущественного использования β -AgI.

1.2.2. Проблемы применения твердофазных реагентов. Возможные пути решения проблем

Эффективность применения твердофазных реагентов для разрушения туманов и низких облаков увеличивается в ряду: гидравлические вяжущие вещества, гигроскопические вещества, льдообразующие реагенты (в случае переохлажденных туманов). В связи с подтверждающими случаями фиксирования низкой эффективности гомогенных зародышеобразователей фундаментальная и практическая потребность к изучению и использованию данных реагентов исчезла.

Несмотря на обоснованность целесообразности применения и полученные практические результаты у существующих реагентов имеются существенные недостатки, связанные с ограниченными техническими и эксплуатационными свойствами (рис. 1.5).

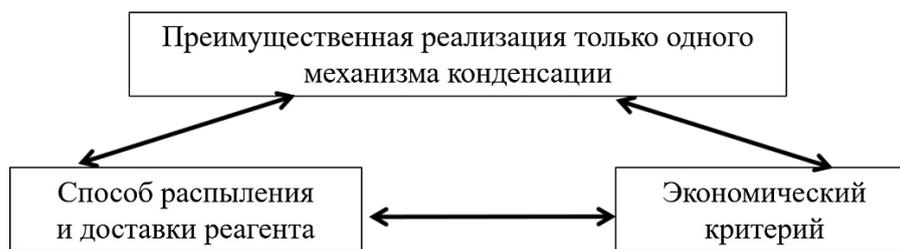


Рисунок 1.5 – Факторы, определяющие условия использования реагентов для технологий искусственных осадков

Существенным недостатком при работе с гигроскопическими веществами является их высокая слеживаемость, низкая текучесть, крайне слабое диспергирование при распылении, и высокий расход реагентов на единицу обрабатываемого объема области ~ 35 кг/км³. Введение гигроскопических веществ в качестве компонента высокоэнергетического состава для авиационных и наземных установок вызывает ухудшение технических и эксплуатационных характеристик снаряда [17, 25, 26]. Главным недостатком применения зародышеобразующих реагентов является невозможность функционирования в области нулевых и положительных температур. Данный фактор существенно ограничивает их применение в качестве реагентов для рассеивания переохлажденных туманов. [25, 26, 48, 65].

Таким образом, анализ научно-технических работ показал, что ограниченность применения твердофазных реагентов для борьбы негативными природными явлениями связана с рядом причин:

- формирование преимущественно одного механизма воздействия (кристаллизация, сорбция, тепловое воздействие);
- сложностью распыления (низкая текучесть, высокая слеживаемость и т.д.);
- высоким расходом реагента на единицу рассеиваемой площади.

Необходимость перехода от однокомпонентных порошков объясняется потребностью улучшения активности воздействия порошков и способов упрощения их распыления [4, 8, 9, 32, 33, 48, 49].

В настоящее время сохраняется большой интерес к проблемам технологии искусственного управления осадками, и значительно число работ принадлежит Китаю и Российской Федерации [20, 40, 49, 66, 67]. Основная идея имеющихся разработок заключается в модернизации (повышении эксплуатационных свойств) авиационных и наземных установок по распылению и доставке реагента в область с повышенным влажосодержанием, а также проработка высокоэнергетических составов с целью повышения их баллистических и энергетических свойств [68-81]. В ходе анализа теоретических данных и практической информации было обнаружено, что единственным видом работ по попыткам изменения свойств самих твердофазных реагентов, в данном случае гетерофазных зародышеобразователей, является создание механических смесей, т.е. введение к порошкообразному AgI соединений типа CuI, NH₄I, AgBr, AgCl и других комплексных соединений (рис. 1.6) [80]. Введение данных соединений позволяет интенсифицировать процессы зародышеобразования, но не более чем на 10-17 %.

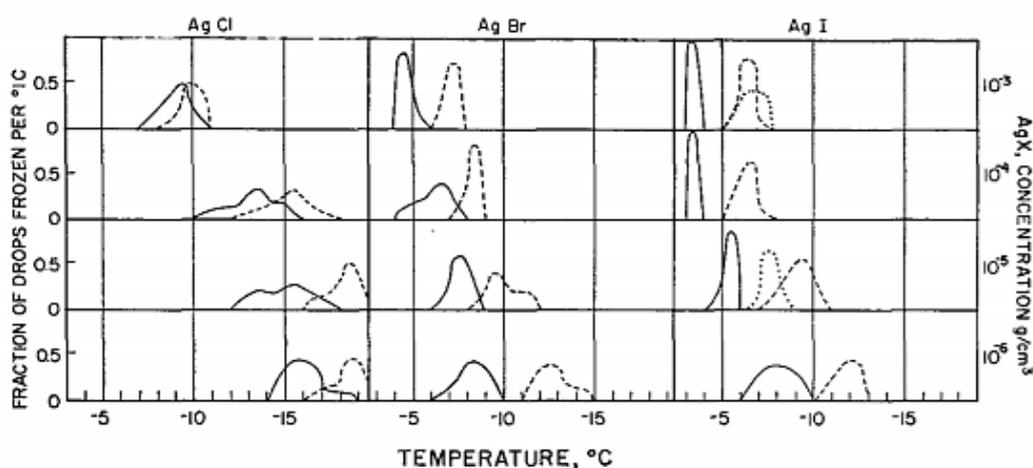


Рисунок 1.6 – Эффективность галогенидов серебра при различных добавках:
пунктирная линия – без добавок, сплошная линия - комплексное соединение
 $KI+H_4C_4O_2NBr$, точечная линия – Ibr

Причиной отсутствия непосредственной модернизации AgI (или других используемых реагентов) является инертная природа самого соединения.

1.3. Способы получения гибридных порошковых материалов

1.3.1. Современные методы синтеза функциональных материалов в зависимости от глубины модификации

В области материаловедения представлены технологии, позволяющие получать материалы с новыми заданными свойствами [82-90]. Концепция создания гибридных порошковых материалов основывается на принципе закрепления веществ-модификаторов, представляющих собой в большинстве случаев органические соединения, реже – неорганические, на веществах-носителях (основах), имеющих как органическую (полимеры), так и неорганическую природу происхождения (рис 1.7) [91].

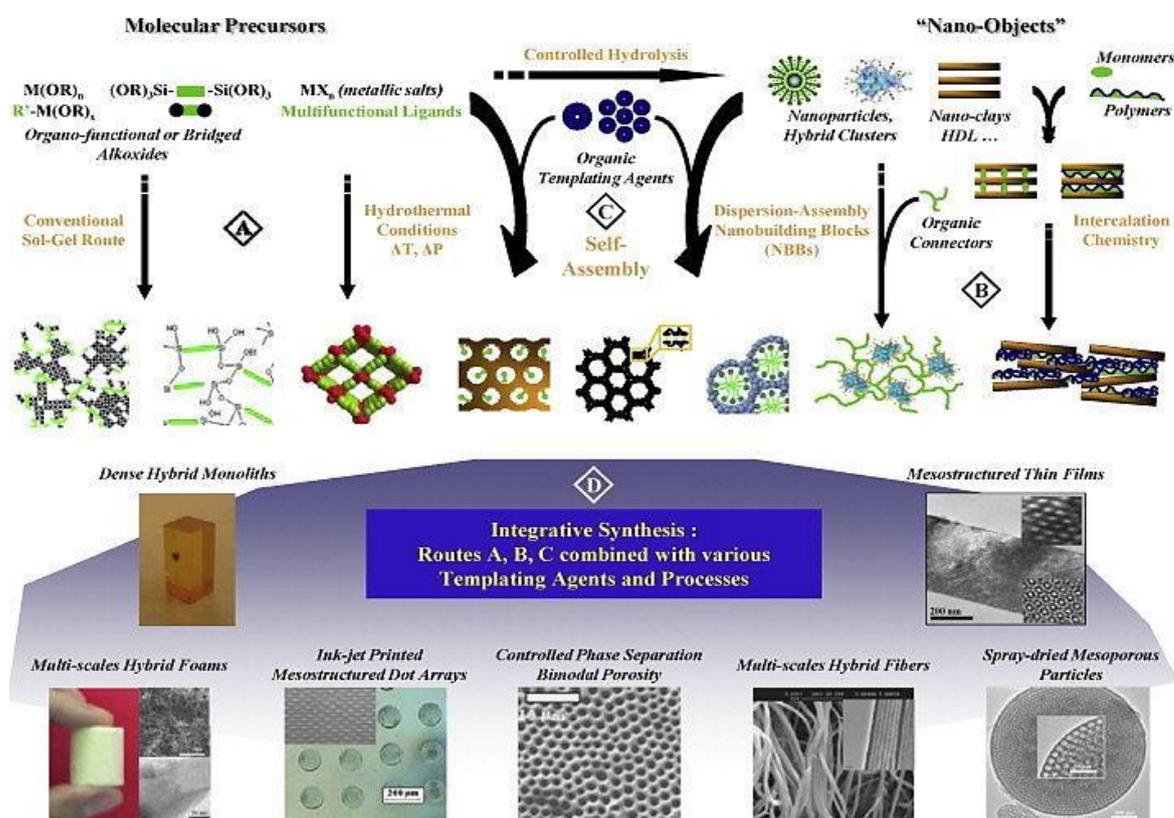


Рисунок 1.7 - Схема основных химических путей, ведущих к наноструктурированным неорганическим и гибридным органо-неорганическим материалам

Работами многих авторов доказано, что технология создания гибридного соединения может быть осуществлена только при условии образования прочной физической, а наиболее предпочтительно химической связи между функциональными группами поверхности основы/носителя и функциональными группами модификатора [82-93].

Необходимость проведения того или иного вида модификации определяется техническим заданием, устанавливающим необходимую достигаемую степень мультифункциональности, т.е. регламентирующие выраженность проявления самостоятельных физико-химических свойств как исходных компонентов, так и целостного композита. При рассмотрении технологии создания гибридных материалов с такой позиции в случае необходимости высокой мультифункциональности выбор типа связи между носителем и модификатором может быть пересмотрен в сторону физических сил, а не химического взаимодействия.

В зависимости от степени сохранения исходных свойств компонентов гибридного соединения процесс гибридизации может быть классифицирован на поверхностную (частичную) модификацию и объемную (глубокую) модификацию.

Для поверхностной модификации крайне важно равномерное изменение свойств основы под действием модификатора, формирующего общую структуру с поверхностным слоем основы [88, 94-97]. Благодаря образованию совместной поверхностной структуры «основа-модификатор(ы)» происходит функционализация основы гибрида, с фактическим подавлением ее изначальных физико-химических свойств. Роль модификатора(ов) в процессе частичной модификации сводится к роли преобразователя, и после завершения формирования гибрида модификатор(ы) становятся его неотделимой частью и исходные свойства модификатора становятся определяющими характеристиками композиционного материала. Наибольшее распространение данный подход получил при создании функциональных частиц (область наночастиц и нанокомпозитов), в которых носитель не проявляет ключевые функции.

Наночастицы и нанокомпозиты, претерпевшие поверхностную модификацию, используются в широком спектре приложений в различных областях, таких как медицина, текстиль, косметика, сельское хозяйство, оптика, упаковка для пищевых продуктов, оптоэлектронные устройства, полупроводниковые устройства, аэрокосмическая промышленность, строительство и катализ [92, 93, 95-97]. Наночастицы могут быть включены в полимерные нанокомпозиты, для формирования новых эксплуатационных характеристик. Полимерные нанокомпозиты, состоящие из неорганических наночастиц и органических полимеров, представляют собой новый класс материалов, которые демонстрируют улучшенные характеристики по сравнению с их аналогами из микрочастиц [87, 89, 92-98]. Поэтому ожидается, что они продвинулись вперед в области инженерных приложений. Включение неорганических наночастиц в полимерную матрицу может существенно повлиять на свойства матрицы. Полученный композит может показать улучшенные термические, механические, реологические, электрические, каталитические и

другие свойства. Характеристики полимерных композитов зависят от типа включенных наночастиц, их размера и формы, их концентрации и их взаимодействия с полимерной матрицей. Основная проблема полимерных нанокомпозитов - предотвращение агрегации частиц. Трудно производить монодисперсные наночастицы в полимерной матрице, потому что наночастицы агломерируются из-за их удельной площади поверхности и эффектов объема. Эта проблема может быть решена путем модификации поверхности неорганических частиц. Модификация улучшает межфазные взаимодействия между неорганическими частицами и полимерной матрицей. Есть два способа изменения поверхности неорганических частиц [96-102]. Первый достигается за счет поверхностного поглощения или реакции с небольшими молекулами, такие как силановые связующие агенты. Второй метод основан на прививке полимерных молекул посредством ковалентного связывания с гидроксильными группами, присутствующими на частицах. Преимущество второй процедуры перед первой заключается в том, что привитые полимером частицы могут быть сконструированы с желаемыми свойствами посредством правильного выбора разновидностей привитых мономеров и выбора условий прививки (рис. 1.8) [96].

Схематическое представления внешнего вида гибридной частицы, полученной методом поверхностной модификации представлено на рисунке 1, а в их строении всегда можно выделить общие составляющие элементы (рис. 1.9) [94].

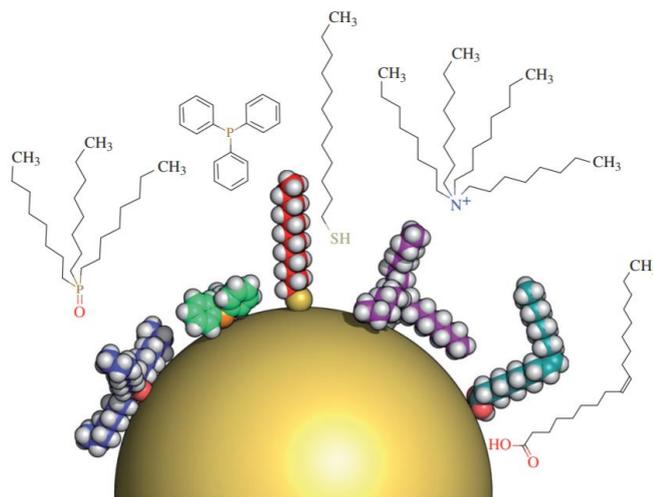


Рисунок 1.8 - Наночастица диаметром ядра 5 нм с разными молекулами гидрофобного лиганда. Частица идеализирована как гладкая сфера; схематические структуры молекул выше не в масштабе. Слева направо: оксид триоктилфосфина (ТОРО), трифенилфосфин (TRP), додекантиол (DDT), бромид тетраоктиламмония (ТОВАВ) и олеиновая кислота (ОА). Пространственная конформация молекул показана только схематично, как производная от их химических модели конструкции и заполнения пространства.

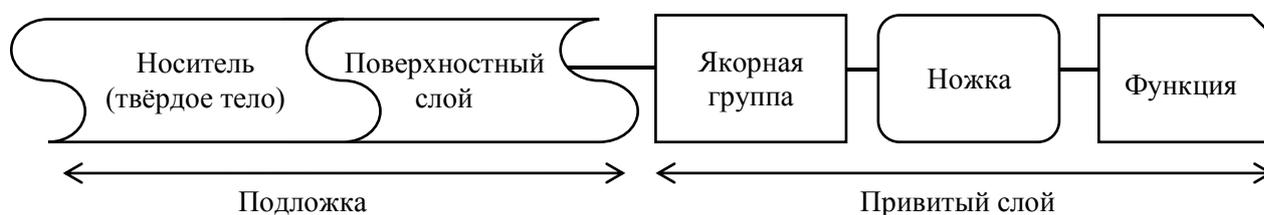


Рисунок 1.9 – Общее представление о структуре модифицированного материала

Помимо характерной особенности – перераспределение функциональности между носителем и модификатором – существует еще одна отличительная черта, определяющая модификацию поверхности: небольшое содержание модификатора в образце. В работах Г.В. Лисичкина и А.Ю. Фадеева [94] показано что доля носителя, затарачиваемая, приходящаяся на привитый слой, возрастает с увеличением показателя удельной поверхности. Однако существуют ограничения по количеству прививаемого вещества для высокодисперсных носителей.

Но когда прививаемое вещество начинает формировать собственную фазу, процесс модификации затрагивает не только поверхность носителя, но и его объем. После того, когда количество модификатора увеличивается более чем на 1,5 %, процесс создания гибридного материала затрагивает глубокие слои матрицы [94, 96, 101, 102].

Принцип получения гибридного материала по способу объемной (глубокой модификации) подразумевает сохранение индивидуальных свойств частей композитов и формирование принципиально новых характеристических свойств материала как единого целого [103-109]. Принцип объемной модификации наиболее ярко отражается при рассмотрении так называемых «двуликих частиц» - Janus particles и частиц, получаемых технологией «shell-core» («оболочка-ядро»).

Частицы Януса, названные в честь двуликого римского бога Януса, используются для описания уникального класса частиц, которые имеют две различные стороны, и могут быть анизотропными по составу и поверхностным особенностям [104-106]. Что еще привлекательно, наночастицы Janus имеют настраиваемые и контролируемые анизотропные структуры, которые позволяют настраивать физико-химические свойства вплоть до наномасштаба. Эти Janus-частицы часто сочетают в себе несовместимые и дополнительные физические и химические свойства, такие как полярность, амфифильность, заряд, оптические и магнитные свойства, что позволяет реализовать им разнообразные синергетические функции [104-106, 110, 111].

Casagrande и Veyssie в 1989 г. сообщили о первых удачных попытка получения Janus -частиц, которые обладали амфифильностью в пределах одной твердой частицы диаметром 50–90 мкм [110, 111]. Эти Janus-частицы были изготовлены из стеклянных

сфер, одна сторона которых была покрыта гидрофильным целлюлозным лаком, а другая сторона была обработана гидрофобным октадецилтрихлорсиланом. Затем они обнаружили, что при диспергировании на границе раздела нефть-вода новые частицы всегда располагались симметрично на границе раздела с гидрофобной половиной, погруженной в масляную сторону, а гидрофильную половину - в воду. Первоначально типы Janus - частиц по геометрии, составу и размеру были ограничены из-за сложности методов синтеза. Тем не менее, благодаря разнообразным возможностям применения наночастиц Janus, было проведено огромное количество исследований, направленных на разработку новых методов производства. За последние два десятилетия было разработано несколько методов синтеза (рис. 1.9) [111], включая нанесение покрытия на поверхность, послойную самосборку, полимеризацию, эмульсию Пикеринга и электрическую струйную обработку [106, 112]. Это привело к возникновению различных видов Janus-наночастиц изготовленных из различных материалов, включая полимер-полимер, полимер-металл [113], металл-металл [114], липид-липидные [115] и липидный-полимер [116]. Недавно также появились сообщения о Janus-наночастицах на основе ДНК [117]. Что касается формы частиц, Janus-частиц могут принимать сферическую, эллипсоидальную, цилиндрическую или дискообразную форму [112]. Развитие простых путей синтеза позволило рассматривать направление исследовательской деятельности в сторону повсеместного применений Janus-наночастиц.

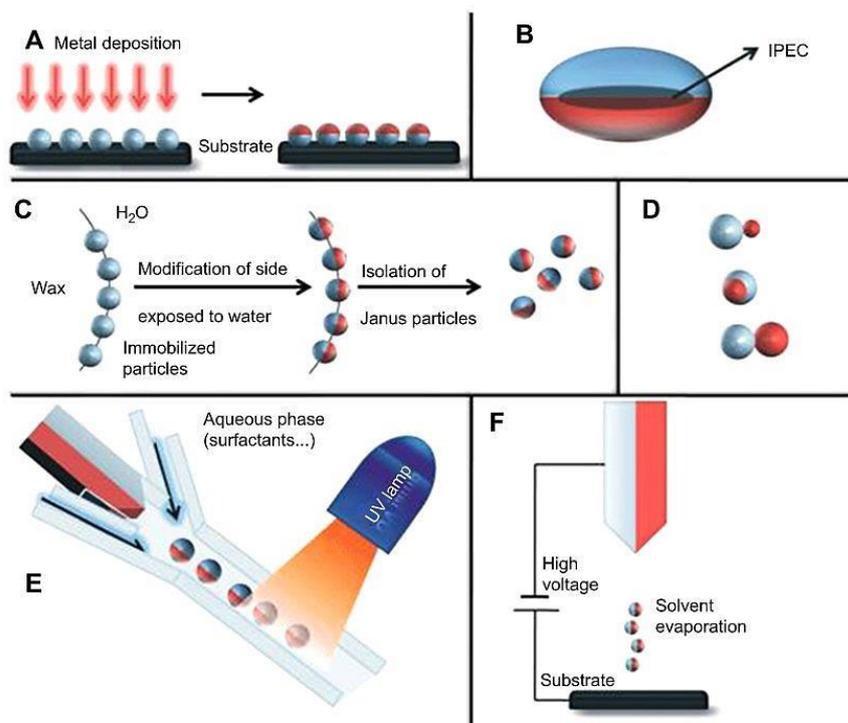


Рисунок 1.9 - Обзор подходов к приготовлению Janus-частиц: **A** - Классическая двухмерная техника, включающая закрашивание одной стороны частиц после их иммобилизации, **B** - Эллипсоидальная комплексная сердцевина коацерватной мицеллы с интерполиэлектролитным комплексным ядром (IPEC), **C** - Маршрут эмульсии Пикеринга, **D** - Janus-частиц с двумя неорганическими отделениями: наночастицы, похожие на снеговика, желудя и гантели (сверху вниз), **E** - Микрожидкостная фотополимеризационная система, **F** - Электропрядение с использованием двухфазной насадки.

Гибридные порошковые материалы имеют совершенно другое морфологическое строение и имеют сходные черты с технологией поверхностной модификации. По своему названию частицы «shell-core» представляют собой класс частиц, которые содержат ядро и оболочку [107-109, 118-121]. Ядро и оболочка могут быть из разных материалов или из одних и тех же материалов, но с разной структурой (рис. 1.10) [121].

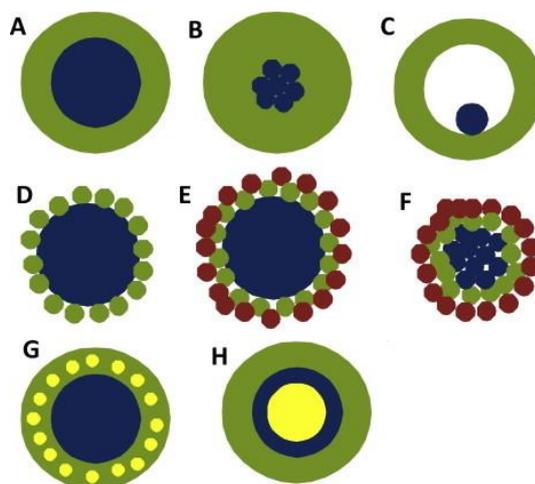


Рисунок 1.10 - Схематическое изображение различных типов частиц «shell-core»

На рисунке 1.10 ядро и оболочка частицы обозначены разными цветами. Ядро может быть одной сферой (A) или совокупностью нескольких небольших сфер (B). Возможна полая оболочка с небольшой сферой внутри, структура в виде трещотки или желточной скорлупы (B) [122]. Структура оболочки может быть сплошным слоем (A – C) или прикреплением меньших сфер к большой основной сфере (D и E) или агрегированные основные сферы (F) [123]. Сложные структуры ядро-оболочка также могут быть созданы путем включения меньших сфер в оболочку (G) [124] или с помощью нескольких оболочек (H) [125-127]. Как ядро, так и оболочка могут быть непористыми или иметь желаемую пористую структуру.

Размер ядра частицы, толщина оболочки и пористость оболочки настраиваются под соответствующие технические требования. На сегодняшний день для изготовления структур частиц «shell-core» используется широкий спектр методов, включая полимеризацию, распылительную сушку, испарение растворителя и самосборку. Среди этих физических и химических методов большим спросом является устойчивое и контролируемое создание монодисперсных микрочастиц ядро-оболочка с узким распределением их по размеру.

1.3.2. Обзор перспективных методов создания гибридных порошковых материалов по типу AgI-SiO₂

Специфика технологии разрушения туманов [1, 7, 9, 47] и низких облаков ограничивает выбор компонентов для гибридного материала, а также способ его синтеза. Высокий эксплуатационный потенциал разрабатываемого реагента должен обеспечиваться за счет активного проявления индивидуальных свойств каждого компонента, которые реализуются в виде эффектов влагопоглощения и льдообразования.

Таким образом, для создания гибридного порошкового материала, эффективного в отношении разрушения туманов и низких облаков, необходимо использовать следующие компоненты:

- Модификатор - иодид серебра в качестве гетерофазного зародышеобразователя [57-61];
- Носитель/матрица - диоксид кремния различной природы, либо водопоглощающие полимеры в качестве центров конденсации влаги [92, 107].

На основании поставленных цели и задач предлагаемого диссертационного исследования, целесообразно создание ГПМ типа AgI-SiO₂ или AgI-Polymer, которое возможно реализовать с помощью нескольких известных методов. Среди таких методов можно выделить следующие подходы:

- Соосаждение (со-поликонденсация_ соединений металлов/оксидов металлов с исходным материалом [128-130];
- Пропитка – внедрение прививаемого вещества в уже готовый материал с установленной структурой [131-137].
- Комбинация перечисленных методов.

Метод соосаждения, в том числе метод темплатного синтеза в гидротермальных условиях, подразумевает встраивание частиц модификатора в процессе формирования структуры матрицы. Способ интеркаляции, в свою очередь, реализуется путем локализации частиц модификатора в уже готовую структуру носителя на глубине не более 5 молекулярных слоев [85, 90-92, 101]. Таким образом, метод соосаждения по своему механизму синтеза подразумевает значительно более прочное закрепление частиц модификатора в составе гибрида, даже при наличии только физических и механических сил удерживания и при отсутствии образования прочных химических связей.

Химия твердотельных включений, т.е. технологии получения гибридов методами соосаждения и интеркалирования, включает почти исключительно неорганические соединения по типу «хозяин-гость» (рис. 1.11) [138-143].

Нанопористые неорганические и органические хозяева, такие как цеолиты и глины, могут включать простые катионные ионы, крупные ионные частицы, такие как ионы Кеггина, органические ионы или молекулы, координационные соединения или металлоорганические соединения. Учитывая двумерные неорганические сети, графит и глины были первыми слоистыми хозяевами, внутрикристаллическая реакционная способность которых была исследована в научных и технологических работах (Lagaly & Beneke) [140]. Интерес к процессу интеркаляции значительно увеличился после 1960 года, и в него были включены другие классы слоистых материалов, такие как фосфаты и фосфонаты металлов (IV), дихалькогениды переходных металлов, оксигалогениды переходных металлов, оксиды щелочных переходных металлов и анионные глины гидроталькитного типа (Alberti & Costantino) [141]. В конце 1990-х годов внимание было обращено на полимерные соединения [142].

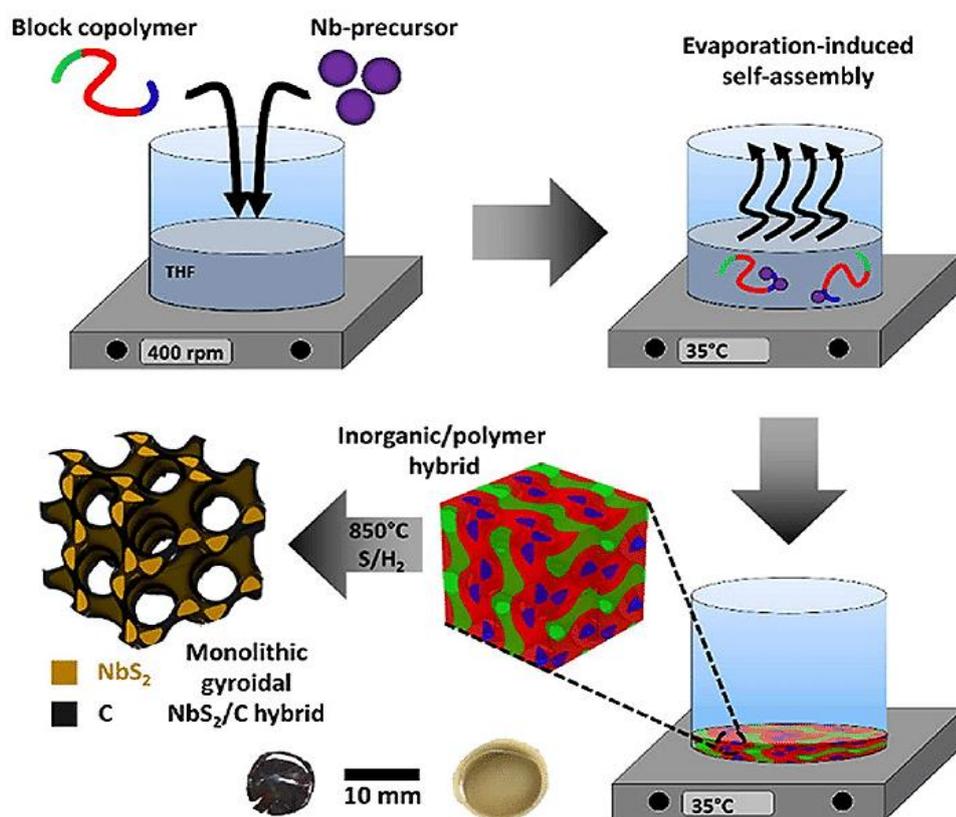


Рисунок 1.11 – Схематическое изображение этапов синтеза органо-неорганического гибридного материала по типу «хозяин-гость».

Внимание, уделяемое в последние 15 лет интеркалированным полимерным и слоистым соединениям неорганической природы, можно объяснить, главным образом, тем фактом, что взаимодействие «хозяин-гость» часто значительно изменяет их химические, каталитические, электронные, оптические и механические свойства. Выделение материалов с интересными свойствами открыло возможность промышленного и

технологического применения интеркалированных соединений в качестве компонентов в электрохимических устройствах (батареи, датчики и т. д.), а также в качестве гетерогенных катализаторов (Alberti & Costantino). Некоторые исследования показали, что метод включения различных соединений в двумерные структуры может улучшить их каталитическую активность и долговечность [141, 143].

Гидротермальный синтез - один из наиболее часто используемых методов получения наноматериалов (рис. 1.12) [83, 90, 92, 101]. Эта техника была разработана для имитации образования горных пород и минералов в природе. С появлением автоклавов и реакторов высокого давления этот метод был расширен для получения различных материалов, включая цеолиты, координационные комплексы, халькогениды металлов, галогениды, вольфраматы, смешанные оксиды металлов и т. д. [144].

В общем, гидротермальный синтез относится к химическим реакциям, проводимым в водном растворе в условиях высокого давления и температуры. При гидротермальном синтезе образование наноматериалов может происходить в широком диапазоне температур - от комнатной до температур 250-300 °С. Для контроля морфологии материалов происходит регулирование параметров давления. Метод гидротермального синтеза имеет существенные преимущества перед другими способами синтеза. Так с помощью этого метода могут быть получены материалы нестабильные при повышенных температурах. В гидротермальном синтезе составы синтезируемых наноматериалов хорошо контролируются с помощью жидкофазных или многофазных химических реакций [144, 145]. Так, гидротермальный метод был использован для роста монокристаллов, тонких пленок и наноструктур.

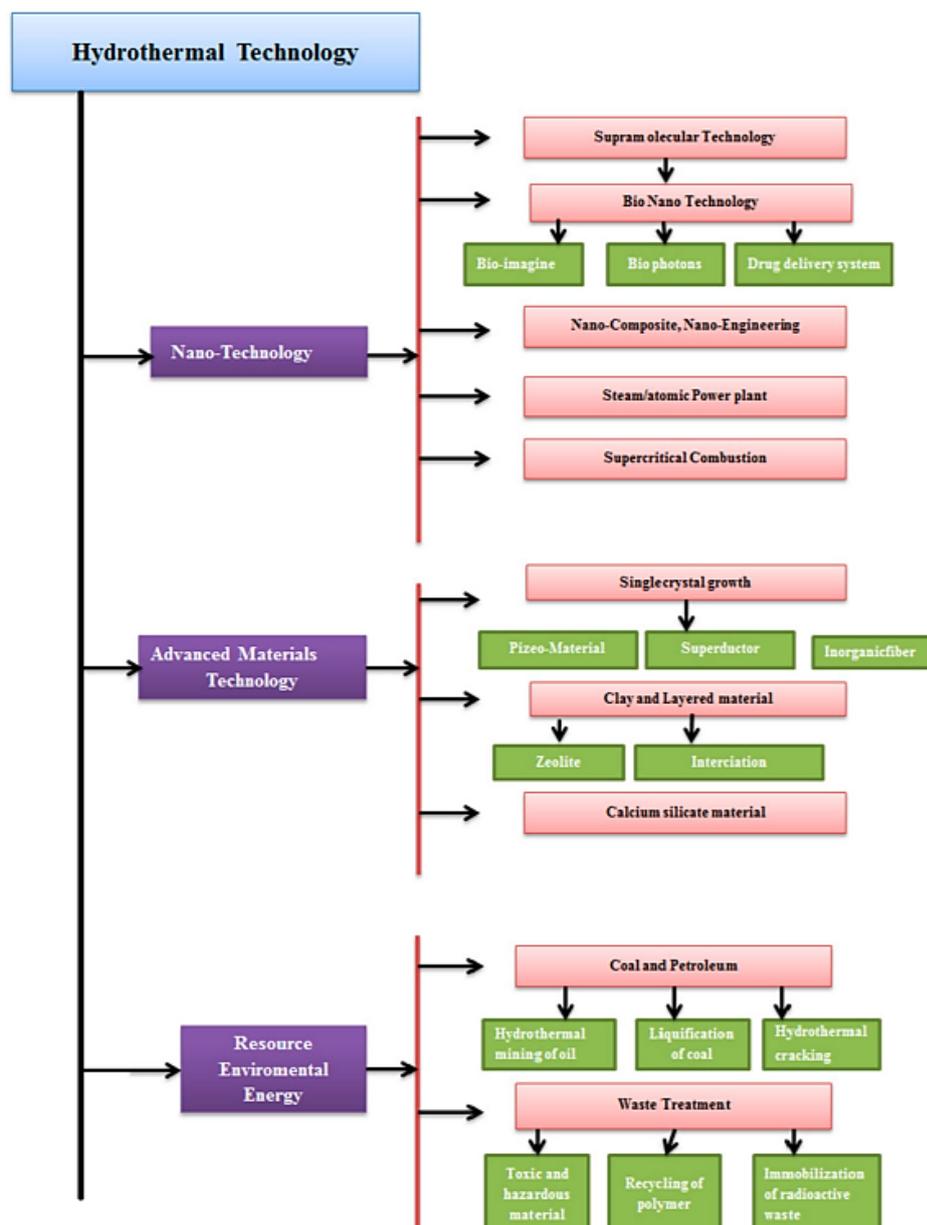


Рисунок 1.12 – Применение гидротермального синтеза для получения материалов, используемых в разных областях производственной деятельности

В последние годы гидротермальный процесс также применялся для синтеза различных наноразмерных полупроводниковых оксидов металлов. Варьируя условия эксперимента, такие как основность раствора и температура реакции, можно получить оксиды металлов с различной морфологией частиц. Гидротермальный и сольвотермический синтезы были использованы для изготовления большого количества разнообразных наноматериалов, таких как ZnO , SnO_2 , Fe_2O_3 , CuO , серебро, оксид ванадия, медь, CuS , $CdInS_4$, цеолиты, наночастицы халькогенидов, оксиды $Ru-Ti$, TiO_2 , протонированный титанат и титанат натрия и т. д. [144-150].

1.3.3. Теоретические представления о создании гибридных порошковых материалов

В супрамолекулярной химии соединения типа «хозяин-гость» описываются как гибридные комплексы, состоящие из двух или более молекул или ионов, которые удерживаются вместе в уникальных структурных отношениях силами, отличными от полных ковалентных связей [151-156]. Принцип взаимодействия «хозяин-гость» включает в себя идею молекулярного распознавания и взаимодействия посредством нековалентной связи. Нековалентная связь имеет решающее значение для поддержания трехмерной структуры больших молекул. Хотя нековалентные взаимодействия можно грубо разделить на взаимодействия с большим электростатическим или дисперсионным вкладом, существует несколько часто упоминаемых типов нековалентных взаимодействий: ионная связь, водородная связь, силы Ван-дер-Ваальса и гидрофобные взаимодействия.

В композите «хозяин-гость» два компонента соединения удерживаются вместе нековалентными силами. Связывание между «хозяином» и гостем обычно очень специфично для двух соответствующих фрагментов. Существует равновесие между несвязанным состоянием, в котором «хозяин» и «гость» отделены друг от друга, и связанным состоянием, в котором существует структурно определенный комплекс хозяин-гость (рис. 1.13) [154]. Компонент «хозяин» можно рассматривать как более крупную молекулу, и он включает в себя меньшую молекулу «гостя».

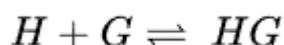


Рисунок 1.13 – Схематическое отображение процесса образования гибридного соединения «хозяин-гость»: H = «host», G = «guest», HG = «host-guest complex»

Исследовательские работы по изучению соединений типа «хозяин-гость» являются новым направлением, привлекающим внимание ученых всего мира. Небольшое число ученых начали проводить теоретические исследования с целью понимания, объяснения улучшения и оптимизации процесса образования гибридного соединения «хозяин-гость» [153-156]. Например, Mei и другие (1997) разработали модель Johnson-Kendall-Roberts (JKR), основанную на том, что образование соединений «хозяин-гость» происходит благодаря поверхностной энергии и эластичным деформациям. Модель Discrete Element Method (DEM), разработанная Cundall и Strack (1979), является наиболее известным методом для объяснения формирования единого связанного соединения «хозяин-гость». Модель, предложенная Thomas и другими учеными, является наиболее простой и удобной для совершения приблизительного расчета по заполнению поверхности

«хозяина» частицами «гостя». Согласно перечисленным моделям частицы «гостя» при осаждении и локализации на поверхности частицы «хозяина» осуществляют равномерное распределение с образованием непрерывного монослойного покрытия [158].

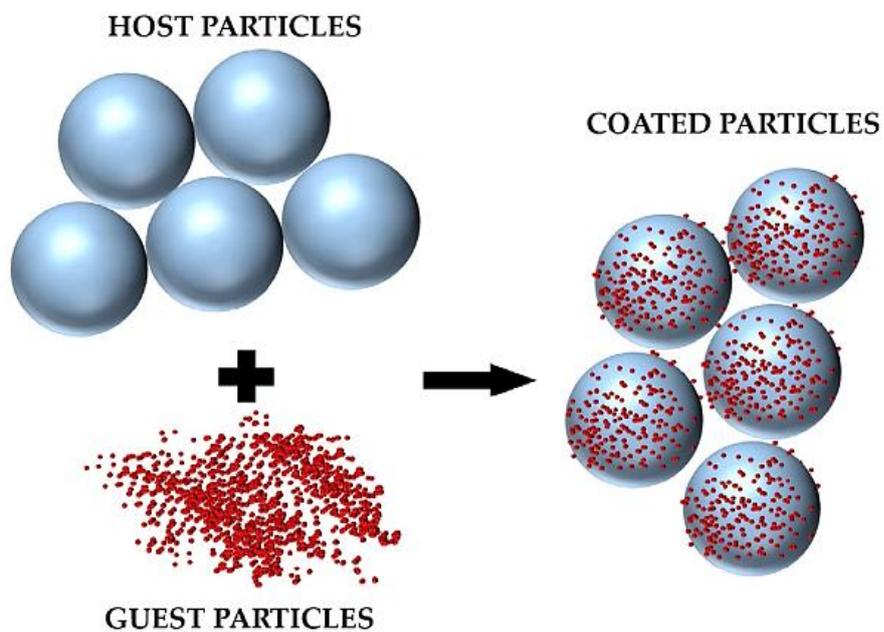


Рисунок 1.14 – Схематическое отображение механизма образования гибридного соединения «хозяин-гость»

1.4. Особенности носителей, используемых для получения гибридных порошковых материалов с модификатором AgI

1.4.1. Особенности суперабсорбирующих полимеров

Водопоглощающие полимеры или гидрогели, иногда определяемые в литературе как суперабсорбирующие полимеры (САП) [89, 158-162], представляют собой нерастворимые в воде гидрофильные полимеры, способные набухать и поглощать количества воды, солевых растворов или физиологических жидкостей, в 10-1000 раз превышающие их собственную массу. Они состоят из полиэлектролитов или других высокогидрофильных полимерных матриц, обычно содержащих сайты сшивки вдоль макромолекулярных цепей, чтобы избежать растворения. Эти полимеры обычно содержат карбоксильные группы, которые находятся в равновесии с их диссоциированной формой в присутствии воды или карбоксилатных групп. Полимерные катушки расширяются вследствие электростатического отталкивания отрицательных зарядов. Карбоксилатные группы также могут взаимодействовать посредством водородных связей с дополнительными количествами воды. Наличие сшивки позволяет набухать трехмерной сети и образовывать гель без растворения полимера.

Примеры САП, цитируемых в патентной литературе [158], можно разделить на три основных класса в зависимости от их химической структуры:

1. Сшитые поли (акрилаты) или поли (акриламиды)
2. Привитые сополимеры целлюлозы или крахмала и акрилонитрила
3. Сшитые сополимеры малеинового ангидрида.

Другие гидрофильные полимеры, такие как поли (этиленоксид), поли (виниловый спирт) и поли (N-винилпирролидон), использовались в качестве САП для предотвращения их растворения в процессе обработки, такой как сшивание или смешивание. САП должен обладать следующими показателями:

- высокая водопоглощающая способность и удерживание влаги даже под нагрузкой, водопоглощение от других насыщенных материалов («сила всасывания»); высокая скорость водопоглощения (большое количество жидкости, поглощаемой за единицу времени);
- хорошая прочность геля после впитывания (материал не должен становиться слизистым и стекать);
- обратимость (полимер должен иметь возможность несколько раз впитывать и выпускать жидкость).

На практике полимеру сложно одновременно удовлетворить всем этим требованиям. Например, при увеличении степени сшивания скорость абсорбции и прочность геля также увеличиваются, но абсорбционная способность снижается.

Наиболее важное применение САП — это производство средств личной гигиены и гигиенических товаров. В этом случае доминирующим требованием является нетоксичность материала, а также скорость абсорбции жидкости, особенно под давлением. САП также используется для обезвоживания масел и топлива (для этого применения имеет решающее значение абсорбционная способность), в качестве коагулянтов и загустителей шлама, а также в качестве агентов контроля высвобождения активной субстанции для фармацевтических или агрохимических препаратов [158-163]. Полимеры, обладающие высокими характеристиками водопоглощения, использовались для изготовления контактных линз и чернильных слоев в производстве прозрачных материалов с изображением.

Применительно к технологиям искусственного управления осадками суперабсорбирующие полимеры (САП) на сегодняшний день проходят апробацию в качестве веществ, способных концентрировать воду из атмосферы для восполнения дефицита жидкости. Сбор атмосферной воды (AWH) становится многообещающим средством преодоления нехватки воды в засушливых регионах, особенно во внутренних районах, где отсутствуют источники жидкой воды.

Однако фундаментальный принцип конструкции для подготовки материалов, которые могут преобразовывать водяной пар из воздуха в жидкую воду, все еще в основном неизвестен. В работах X. Zhou, H. Lu, F. Zhao [160, 161] продемонстрирован супервлагопоглощающий гель, который состоит из гигроскопичного полипирролхлорида, проникающего в переключаемую гидрофильность полимерную сетку поли-N-изопропилакриламида (поли-НИПАМ). Благодаря такой конструкции AWH обеспечивает высокоэффективное поглощение воды в широком диапазоне относительной влажности (рис. 1.15) [160].

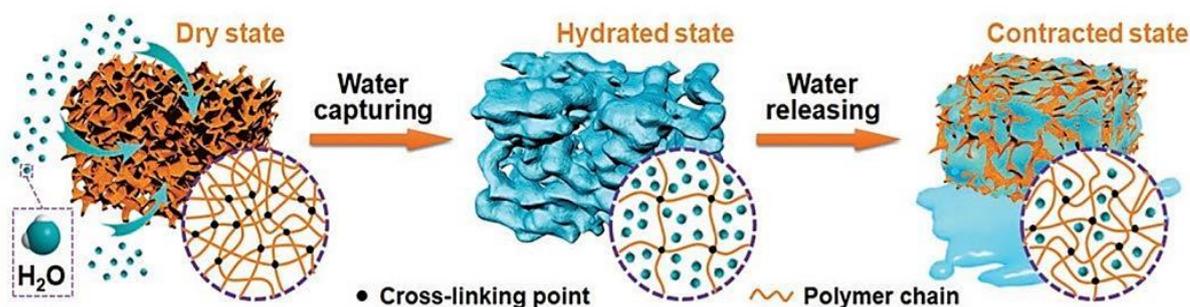


Рисунок 1.15 - Схематическое изображение процесса влагопоглощения САП

Молекулы воды захватываются САП и превращаются в жидкость при комнатной температуре (что обеспечивается гигроскопичным полипирролом, допированным хлоридом). Жидкая вода абсорбируется сетчатой полимерной матрицей САП, которая набухает во влажном воздухе. При воздействии тепла образовавшаяся вода высвобождается за счет чувствительного к температуре переключения гидрофильности (с гидрофильной на гидрофобную в поли-НИПАМ) [158, 161].

Синергетический эффект, обеспечиваемый интеграцией на молекулярном уровне гигроскопичных полимеров и полимеров с переключаемой гидрофильностью в сетевой архитектуре, представляет собой контролируемое взаимодействие между гелем и молекулами воды, одновременно реализуя эффективное улавливание пара, разжижение воды на месте, накопление воды с высокой плотностью и быстрое высвобождение воды. Доказано, что посредством введения CaCl_2 с высоким сродством к воде можно улучшить константу адсорбции Ленгмюра системы и обеспечить более высокую производительность. Сшитая сетка гидрогеля удерживает гигроскопический порошок CaCl_2 в твердой форме. Гибкое расширение гидрогеля делает объем пор не ограничивающим фактором и, таким образом, увеличивает способность собирать воду. В результате 35 г сухого гидрогеля могут доставить 20 г воды за 2 с половиной часа при естественном солнечном свете после захвата воды при относительной влажности 60% [158, 164].

1.4.2. Характеристические свойства разновидностей диоксида кремния как матрицы для гибридного порошкового материала

Диоксид кремния представляет собой неорганический полимер, обладающий различной фазовой модификацией, а, следовательно, проявляющий различные физико-химические свойства в каждом состоянии. В качестве носителей при синтезе гибридных материалов используются следующие формы диоксида кремния: коллоидный пирогенный и мезофазный мезопористый.

Коллоидный диоксид кремния — это высокодисперсный синтетический диоксид кремния. Тонкоизмельченные кремнеземы можно классифицировать в зависимости от процесса их производства: натуральные продукты, побочные продукты и синтетические продукты. Происхождение продукта предполагает явные различия свойств этих кремнеземов [165-169]. Натуральные продукты, такие как кварцевый порошок или диатомит, а также побочные продукты, которые включают, например, плавленный диоксид кремния, микрокремнезем или летучую золу, полученные в виде отходов от металлургии и электростанций, в основном, представляют собой продукты из кристаллического диоксида кремния с частицами микронного размера или более и имеют площадь поверхности до $1 \text{ м}^2/\text{г}$, редко $10 \text{ м}^2/\text{г}$. Напротив, синтетические диоксиды кремния, сформированные в результате «влажных процессов» и термических пирогенных реакций, обычно представляют собой продукты из аморфного диоксида кремния с большой площадью поверхности $100 \text{ м}^2/\text{г}$ и более. «Влажные процессы», основанные на реакции растворимых силикатов с водными кислотами, приводят к образованию силикагелей или осажденного диоксида кремния. Безусловно, наиболее важным способом синтеза является пламенный пиролиз силанов, который дает возможность получения коллоидного диоксида кремния.

Коллоидный диоксид кремния получают путем сжигания летучих силанов, таких как тетрахлорид кремния, в кислородно-водородном пламени (рис. 1.16) [165]. Ульрих [170] дал описание процесса пламени, основанного на немедленном образовании проточастиц, в результате химической реакции, а не на поверхностном осаждении. При высоких температурах пламени столкновение и коалесценция проточастиц приводят к образованию первичных частиц. Скорость коалесценции зависит от вязкости расплавленного оксида, которая чрезвычайно высока для диоксида кремния при температуре пламени около 1500 К . При более низкой температуре столкновение и слипание первичных частиц приводит только к частичному сплавлению и образованию стабильных агрегатов частиц. Агломераты кремнезема покидают пламя и остывают, но

все же сталкиваются. Поскольку их поверхности стали твердыми, образуются агломераты, которые удерживаются вместе за счет физико-химических взаимодействий на поверхности.

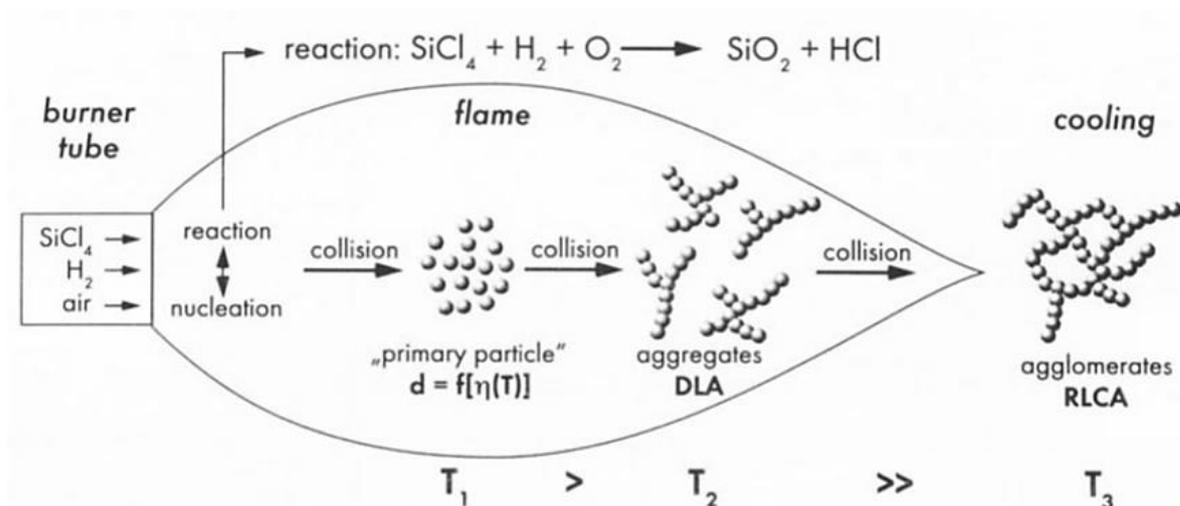


Рисунок 1.16 - Производство коллоидного кремнезема пламенным способом

Агрегаты коллоидального диоксида кремния (рис. 1.17) [165] представляют собой линейные и разветвленные структуры частиц со средним размером примерно от 100 до 200 нм. С помощью ПЭМ установлено, что размер частично сплавленных первичных частиц около 10 нм. Этот очень маленький размер частиц хорошо коррелирует с большой площадью поверхности коллоидального диоксида кремния, которая обычно превышает $100 \text{ м}^2/\text{г}$ [171].

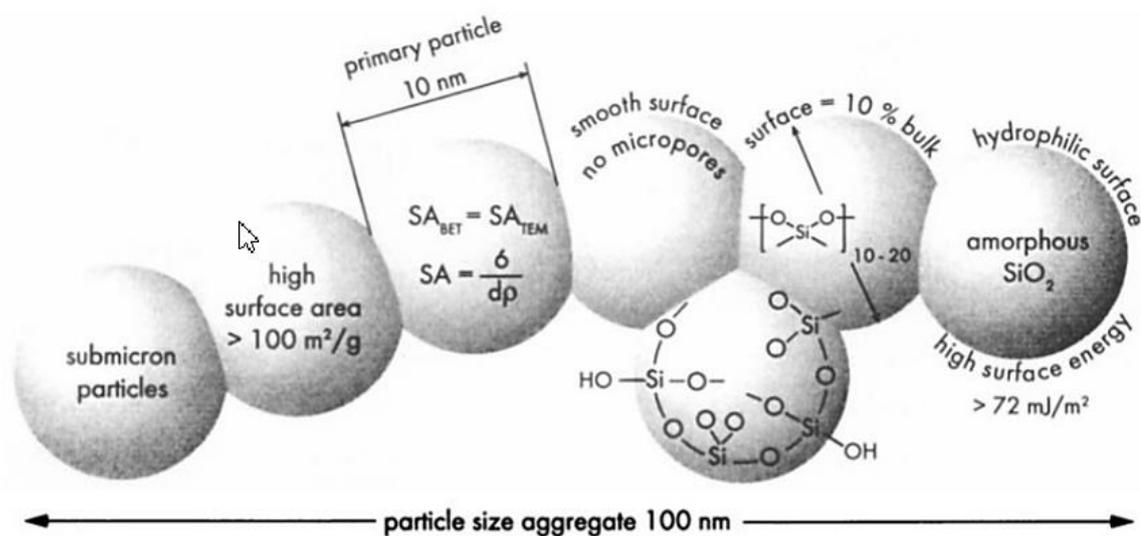


Рисунок 1.17 - Характерные особенности агломератов коллоидного кремнезема

Коллоидный диоксид кремния имеет гладкую поверхность частиц в нанометровом диапазоне нанометров, на его поверхности нет микропор, так как микропористость поверхности может значительно снизить эффективность взаимодействия поверхности кремнезема [172]. Гладкая непористая поверхность частиц описывается фрактальной размерностью поверхности $D = 2,0$, но полностью пористое тело достигает $D \sim 3,0$. Наличие непористой гладкой поверхности частиц коллоидного кремнезема является наиболее важной характеристикой, так как это может упростит интерпретацию химических поверхностных реакций [173].

Цеолиты и пористые кремнеземы занимают свое место среди важных пористых материалов, благодаря их широкому применению в разделении и катализе. Цеолиты представляют собой кристаллические алюмосиликаты (или силикаты) с регулярным расположением микропор, большой площадью поверхности и способностью к обмену катионами [83, 174-182]. Упорядоченные мезопористые кремнеземные материалы представляют собой аморфные материалы с регулярным расположением мезопор, что приводит к очень большой площади поверхности. И цеолиты, и мезопористый диоксид кремния легко модифицируются с использованием хорошо известных методов органofункционализации силанолов. Типичные структуры цеолита и мезопористого диоксида кремния показаны на рисунке 1.18 [174].

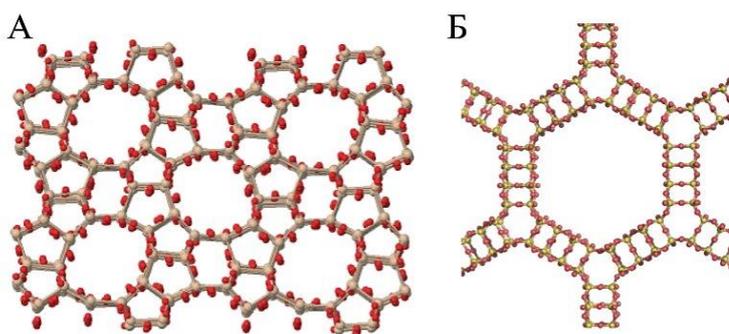


Рисунок 1.18 - Типичные структуры пористых наноматериалов: а) цеолит ZSM-5 и б) мезопористый диоксид кремния MCM-41

Впервые они были обнаружены в 1756 году шведским ученым Кронштедтом. С физико-химической точки зрения мезопористые материалы нельзя отличить от цеолитов, однако отличительной чертой этих материалов является микроструктурированность. Производство мезопористых материалов можно рассматривать как этап эволюции цеолитов.

В процессе кристаллизации микропористых материалов органические молекулы [179-184], которые называются темплатами, гидратируют неорганические катионы с образованием трехмерных цеолитных структур. Затем происходит удаление темплата на основе химической экстракции или прокаливания с образованием микроструктур с размером пор менее 1 нм. В случае мезопористых материалов молекулы амфифильных поверхностно-активных веществ различной природы (катионные, анионные, неионные), содержащие гидрофильную полярную головку, играют решающую роль в образовании мицелл различной формы [183]. Форму мицелл можно изменять, варьируя соотношение молекул поверхностно-активного вещества к полярным цепям (рис. 1.19) [183]. Следует отметить, что конечный продукт имеет реальную форму и диаметр мезопористой архитектуры.

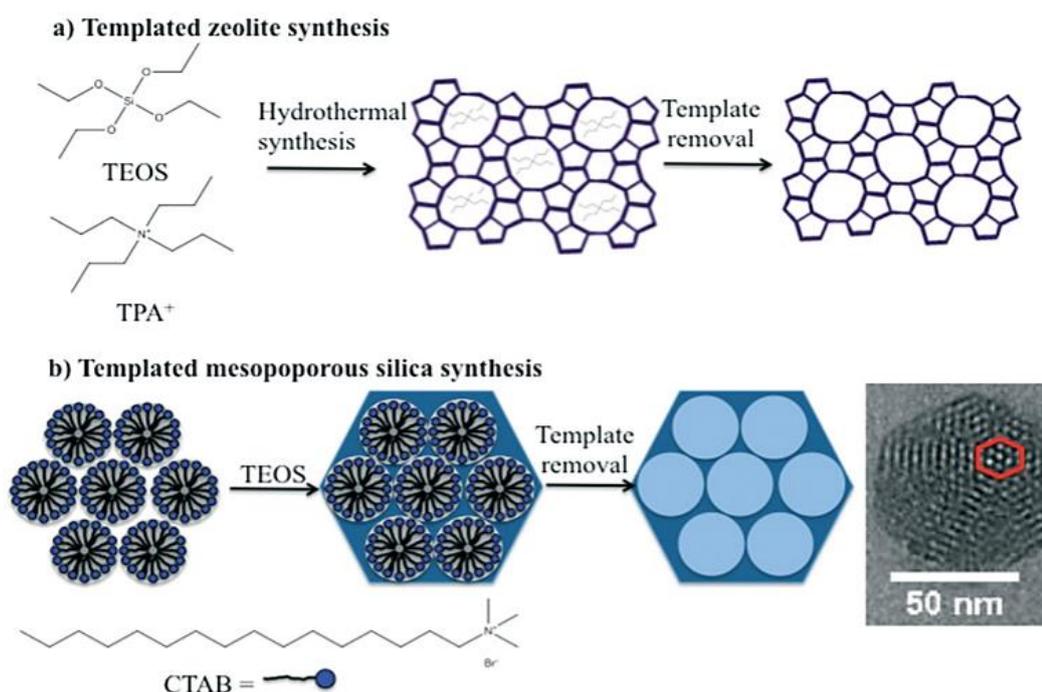


Рисунок 1.19 - Схематическое изображение темплатного синтеза: а) типичного цеолита, ZSM-5 и б) типичной формы мезопористого диоксида кремния, такого как MCM-41

Цеолиты и мезопористый диоксид кремния являются важными пористыми наноматериалами из-за их разнообразных физико-химических свойств, которые открывают широкий спектр потенциальных применений. Состав и размер пор этих материалов могут быть контролироваться во время синтеза путем изменения стехиометрии реагента, природы молекулы поверхностно-активного вещества, вспомогательных химических веществ, условий реакции или с помощью методов постсинтетической функционализации [177, 183].

Кремнистые мезопористые материалы - недавние разработки в области нанотехнологий. Наиболее распространенными классами мезоструктурированных материалов являются соединения типа Mobil Composition of Matter (или Mobil Crystalline Materials, MCM) и Santa Barbara Amorphous (SBA) [175-177, 184]. Самое первое поколение мезоструктурированного кремнезема было синтезировано в 1970 году и осталось почти незамеченным. Исследования мезопористой архитектуры продолжались, и позже MCM был изготовлен в лабораториях Mobil Corporation. Шесть лет спустя исследователи из Калифорнийского университета в Санта-Барбаре успешно синтезировали мезоструктурированные наночастицы диоксида кремния с гексагональным массивом пор, обладающих гораздо большими диаметрами пор, в диапазоне от 4 нм до 30 нм. Такие материалы получили название SBA-15.

В синтезе семейства M41S обычно используются катионные поверхностно-активные вещества в основных средах, что позволяет получить матрицу с однородными мезопорами размером от 2 до 10 нм [185]. Поверхностно-активные вещества действуют как шаблон для формирования окончательной мезопористой структуры. Эти амфифильные сополимеры состоят из двух отдельных областей внутри одной и той же молекулы, одного гидрофильного (полярного) конца и другого (неполярного) гидрофобного конца. Такая особенность заставляет молекулы в растворе самоорганизовываться таким образом, чтобы минимизировать контакт с несовместимыми концами [186]. Материалы M41S можно разделить на три основных типа (рис. 1.20) [83, 177, 184]: MCM-48 (кубический); MCM-41 (гексагональный); и MCM-50 (слоистый).



Рисунок 1.20 – схематическое изображение материалов семейства M41S

MCM-41 морфологически описывается как упорядоченная фаза, имеющая гексагональное расположение однонаправленных и не связанных между собой пор (пространственная группа $р6mm$) [187]. MCM-48 имеет кубическую пористую структуру, образованную трехмерной системой пор (пространственная группа $Ia3d$), а MCM-50 состоит из стабилизированной пластинчатой фазы пор с высоким коэффициентом упаковки (пространственная группа $р2$). Образование MCM-48 связано с мезофазными

превращениями, которые изначально не являются кубическими, поскольку это превращение зависит от pH, содержания поверхностно-активного вещества и источника кремнезема [188].

В 1998 году Zhao et al. [189] разработали высокоупорядоченное семейство мезопористых SBA (Santa Barbara Amorphous) с размером пор от 2 до 30 нм, синтезированных в кислых условиях и с неионогенным поверхностно-активным веществом в качестве направляющего агента - трехблочных сополимеров ($EO_n PO_m EO_n$). К настоящему времени опубликовано большое количество по получению материалов SBA, обладающих различной морфологией структуры [189-191]: SBA-1 - кубическая, SBA-11 - кубическая, SBA-12 - трехмерная гексагональная сетка, SBA-14 - пластинчатая, SBA-15 - двумерная гексагональная и SBA-16 - кубическая пикоцентрированная (рис. 1.21) [190]. Среди семейства SBA наибольшее внимание обращено к видам SBA-15 и SBA-16.

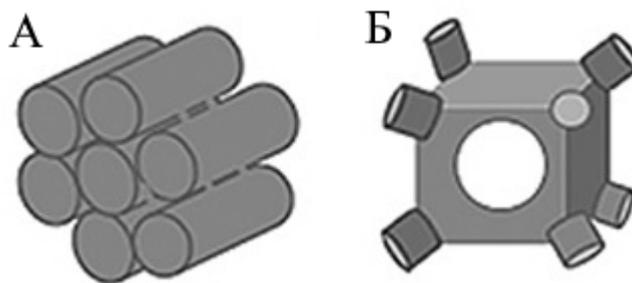


Рисунок 1.21 – Схематическое изображение материалов семейства SBA: А – тип SBA-15, Б – тип SBA-16

SBA-15 - один из важнейших материалов группы SBA, синтезированный в кислой среде с использованием неионного триблок-сополимера Pluronic P123 в качестве поверхностно-активного вещества. SBA-15 имеет гексагональную структуру (р6 мм), аналогичную MCM-41, но мезопористый кремнезем SBA-15 обладает большей гидротермальной стабильностью из-за более толстых стенок кремнезема (от 3,1 до 6,4 нм) и имеет более крупные поры (от 4,6 до 30 нм) по сравнению с мезоструктурой MCM-41. Кроме того, его гексагональная структура имеет сочетание микро- и мезопор. Микропоры составляют до 30% от общего объема пор и возникают в результате проникновения гидрофобного конца поверхностно-активного вещества в стенки диоксида кремния при образовании органо-неорганического соединения [185]. SBA-16 - еще один мезопористый материал из семейства SBA, имеющий кубическую мезопористую фазу ($Im\bar{3}m$) - структуру сферической клетки. Эта кубическая мезоструктура была синтезирована с

применением того же способа синтеза SBA-15 в кислой среде, но с использованием триблок-сополимера Pluronic F127 в качестве поверхностно-активного вещества [189-191].

Огромное разнообразие видов диоксида кремния предопределяет их способность использования в качестве носителя при получении гибридных порошковых материалов методом соосаждения и пропитки.

1.5. Эксплуатационные характеристики порошковых материалов

Термины «частица» и «порошок» часто используются как синонимы, но это может вводить в заблуждение. Порошки представляют собой насыпные агрегаты, содержащие твердую массу, с включенными в ней и на ее поверхности газовой и жидкой фазами [192-194]. Свойства этих трех фаз и взаимодействия между ними определяют поведение насыпного порошка (рис. 1.22) [194].



Рисунок 1.22 - Схематическое отображение текучести порошка

На поведение порошкового материала влияет множество переменных, а также набор их потенциальных взаимодействий [193-196]. Многие переменные относятся к физическим свойствам частиц, например: размер, форма, текстура поверхности, площадь поверхности, плотность, когезия, адгезия, эластичность, пластичность, пористость, электрический заряд, гигроскопичность, твердость/хрупкость, аморфность (рис. 1.23) [194].

$$\begin{aligned}
 \text{Powder Behavior} = & \text{fn}(\text{Particle Size}) + \text{fn}(\text{Particle Shape}) + \text{fn}(\text{Particle Stiffness}) \\
 & + \text{fn}(\text{Particle Porosity}) + \text{fn}(\text{Particle Surface Texture}) \\
 & + \text{fn}(\text{Particle Density}) + \text{fn}(\text{Cohesion}) + \text{fn}(\text{Adhesion}) + \text{etc.}
 \end{aligned}$$

Рисунок 1.23 - Функциональная зависимость поведения порошка от внешних и внутренних параметров

Эксплуатационные характеристики (технические свойства) порошкового материала могут быть выражены через следующие показатели [193-205]: текучесть, сыпучесть, распыляемость, влагопоглощение, слеживаемость и т.д. К процессам [193-199], определяющим проявление этих свойств, относятся:

- Трение - между частицами, а также между частицами и поверхностями оборудования.
- Механическая блокировка, связанная с формой частиц.
- Жидкие перемычки, в результате которых возникают капиллярные силы.
- Когезия - межчастичные взаимодействия из-за электростатики и сил Ван-дер-Ваальса.
- Гравитационный эффект, который напрямую связан с плотностью и размером частиц.

Для корректного определения технических свойств порошка следует рассмотреть возможность использования нескольких подходов к определению характеристик, отражающих область его применения и условия процесса. Чем ближе метод определения характеристик к реальным условиям процесса, тем яснее будет связь со свойством конечного продукта [197-204]. Достоверность получаемых результатов при исследовании эксплуатационных показателей порошковых составов позволяет оценить потенциал их использования для той или иной технологии.

Возвращаясь к технологиям создания гибридных порошковых материалов, следует отметить, что использование методов объемной (глубокой) модификации позволяет совмещать исходные компоненты, принципиально противоположные по своим характеристикам, в том числе, и по ряду реологических свойств.

1.6. Выводы по главе

Выполненный литературный анализ, посвященный проблемам искусственного воздействия на опасные природные явления, показал, что мало освещены аспекты, связанные с созданием и эксплуатацией высокоэффективных твердофазных реагентов для борьбы с низкими облаками и туманами, отсутствуют данные о возможных способах повышения эффективности используемых реагентов. Несмотря на чрезвычайную актуальность и востребованность решения проблем, связанных с последствиями возникновения природных осадков, установлено, что попытки использования реагентов из смежных областей использования, отличающихся профилем температур, не приводят к положительным результатам. Показано, что критериями применимости реагента для технологий искусственного изменения метеорологической обстановки, являются следующими показатели: возможность реализации нескольких механизмов воздействия на влагу атмосферы, а также экономические и эксплуатационные критерии их использования.

Установлено, что существуют различные технологии, позволяющие получать гибридные порошковые материалы органо-неорганического, неоргано-органического, неоргано-неорганического, органо-органического типа. Существующие технологии создания композиционных материалов можно классифицировать по степени сохранения функций исходных реагентов. Показано, что поверхностная (частичная) модификация материала-носителя наделяет гибридный материал свойствами модификатора, при частично или полностью ограничивая и нивелируя характеристические особенности носителя-матрицы. Методы объемной (глубокой) модификации позволяют создавать материалы с принципиально новыми общими физико-химическими свойствами, при этом оставляя возможность проявления индивидуальных свойств исходных носителей и модификаторов. Отмечено, что существует ряд математических моделей, позволяющих приблизительно рассчитать количество частиц «гостя», локализованного на частице «хозяина».

Отмечено, что для проявления конденсационной активности реагентов необходимо, чтобы носитель проявлял сорбционную активность и при этом имел прочную упорядоченную морфологическую структуру. Доказано, что большую перспективность в области создания гибридных порошковых материалов имеют различные виды диоксида кремния (коллоидный пирогенный, мезофазный мезопористый) и полимеры, обладающие высокой влагопоглощающей способностью.

Установлено, что реологические и технические свойства порошковых материалов непосредственно влияют на их эксплуатационные показатели, поэтому определение текучести, сыпучести, распыляемости, влагопоглощения и слеживаемости порошковых материалов входит в комплекс обязательных аналитических исследований, связанных с определением эксплуатационных показателей.

Таким образом, для решения ряда фундаментальных и практических проблем необходимо проведение работ по созданию и исследованию свойств полифункциональных материалов, способных воздействовать на области, пересыщенные влагой, с различными температурными градиентами. Получение теоретических и практических результатов в данном вопросе позволит удовлетворить реальную потребность в совершенствовании технологий искусственного воздействия на неблагоприятные природные явления.

2. МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Используемые реактивы

- В работе использованы следующие реактивы и материалы:
- Цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ), CAS Number: 57-09-0.
- Триблок-сополимер Pluronic P123 (Sigma Aldrich), CAS Number: 9003-11-6.
- Тетраэтилортосиликат (98, Sigma Aldrich), CAS Number: 78-10-4.
- Аммиак (25 % водный раствор, «ч.д.а.»), ГОСТ 3760-79.
- Натрия гидроокись («ч.д.а.»), ГОСТ 4328-77.
- Иодид калия (97%, Sigma Aldrich), CAS Number: 7681-11-0.
- Нитрат серебра (99%, Sigma Aldrich), CAS Number: 7783-96-2.
- Пирогенный диоксид кремния А 380, CAS Number: 112945-52-5.

Оборудование и методы исследования

2.1. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) при использовании CuK_α -излучения ($\lambda_{\text{cp}} = 1,54184 \text{ \AA}$). Сканирование проводилось в угловом интервале $2\Theta = 1,4^\circ - 10^\circ$ и $10^\circ - 80^\circ$ с шагом $0,01^\circ - 0,005^\circ$, время накопления сигнала 1,5 – 2 с. Идентификация осуществлена с использованием картотеки JSPDS.

2.2. Измерение сорбционных показателей

Текстурные свойства порошков (удельная поверхность, объем и диаметр пор, а также их распределение по размерам) определены с помощью низкотемпературной сорбции азота (при $t = -196^\circ\text{C}$) на приборе ASAP 2020 (Micromeritics, США) после дегазации исследуемого материала в вакууме при температуре 350°C в течение 3 ч. Удельную поверхность образцов (S_{BET}) и общий объем пор (V_{tot}) определяли по методу БЭТ, распределение пор по размерам определяли по изотермам десорбции, используя метод ВН в интервале размеров пор 1,7 – 300 нм.

2.3. Растровая/сканирующая электронная микроскопия

Микроструктура порошков изучена с помощью микроскопа FEI QUANTA 650 FEG (Fei, Нидерланды). Напряжение на ускоряющем электроде: 1-10 кВ. Увеличение: *1000 - *400000. Элементный анализ образцов порошка выполнен с помощью приставки Octane Elite EDS System (AMETEK Materials Analysis Division, США).

2.4. Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии

Элементный анализ твердого вещества, основанный на анализе энергии эмиссии рентгеновского спектра, выполнен на приборе FEI QUANTA 650 FEG (Fei, Нидерланды) с системой микроанализа EDAX Trident XM 4.

2.5. Атомно-абсорбционная спектроскопия

Атомно-абсорбционная спектроскопия выполнена на приборе Thermo Fisher Scientific iCE 3500 (Thermo Fisher Scientific, США). Перед измерением осуществлялся перевод серебра из ГПМ AgI-SiO₂ в растворимую форму. К навеске образца ГПМ AgI-SiO₂ в стакане на 50 мл приливалось 15 мл раствора тиосульфата натрия концентрации 1 моль/л, проба перемешивалась на магнитной мешалке 30 мин при комнатной температуре. Затем раствор вместе с осадком фильтровался через бумажный фильтр с синей лентой в мерную колбу на 25 мл. Промывка и доведение объема до метки осуществлялось тиосульфатом натрия. Далее выполнялось определение концентрации серебра, перешедшего из ГПМ AgI-SiO₂ в раствор тиосульфата натрия. Полученные результаты (мг Ag/л) были пересчитаны на значения, отражающие непосредственное содержание серебра в составе гибридного порошкового материала AgI-SiO₂ (мг).

2.6. Метод определения текучести порошкового материала

Качественная оценка текучести может быть определена по величине уплотняемости порошкового материала.

Уплотняемость порошков рассчитывается по уравнению:

$$y = 1 - \frac{P_n}{P_y}$$

где: P_n – плотность свободно насыпаемого порошка

P_y – плотность уплотненного порошка

Соотношение текучести и уплотняемости приведено в таблице 2.1

Таблица 2.1 – Взаимосвязь текучести и уплотняемости [198, 199]

Текучесть	Отличная	Хорошая	Удовлетв.	Плохая	Очень плохая
Уплотняемость	0,05-0,15	0,12-0,16	0,18-0,28	0,28-0,33	Больше 0,33

2.7. Динамическое светорассеяние (DLS)

Средний размер частиц порошкового материала и распределение частиц по размерам проведено на приборе ZetaPALS (Brookhaven Instruments Corporation, США). Измерения проводили в сильноразбавленных водных растворах (концентрация частиц <0.01%). Обработку результатов проводили с помощью программного обеспечения Particle Solutions ver. 3.0 (Brookhaven Inst. Co, США).

2.8. Метод лазерной дифракции

Определение минимального размера агломерата гибридного порошкового материала AgI-SiO₂ проведено на анализаторе HELOS (H4456) & RODOS/T4 (Symra TEC, Великобритания). Условия измерения: давление – 4 бар, вакуум 97 мбар.

2.9. Метод определения сыпучести порошкового материала

Исследование сыпучести твердофазного композита проведено с помощью метода определения скорости истечения и естественного угла откоса порошка согласно рекомендация Общей фармакопейной статьи (ОФС) 1.4.2.0016.15 Степень сыпучести порошков [203]. Классификация сыпучести, проводимая по определению угла естественного откоса, представлена в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Классификация сыпучести по величине естественного угла откоса [203]

Степень сыпучести	Угол естественного откоса, °
Очень хорошая	25-30
Хорошая	31-35
Удовлетворительная	36-45
Неудовлетворительная	46-55
Плохая	56-65
Очень плохая	более 66

2.10. Методы определения влагопоглощающей способности

Исследование способности влагопоглощения проведено с помощью методики, представленной в ГОСТ 53280.5-2009 «Установки пожаротушения автоматические. Огнетушащие вещества Часть 5. Порошки огнетушащие специального назначения. Классификация, общие технические требования и методы испытаний». С помощью данного ГОСТа определена массовая доля влаги полученных ГПМ в исходном состоянии, а также склонность материалов к влагопоглощению и слеживанию. Влагонасыщение порошкового материала произведено в эксикаторе, где поддерживалась относительная влажность среды около 60 % (согласно ГОСТ 28237-89 Камеры неинжекционного типа для получения постоянной относительной влажности).

2.11. Методика оценки эффективности гибридного порошкового материала при разрушении тумана

Исследование активности синтезированных гибридных порошковых материалов проведено с помощью специально разработанной «ИТХ УрО РАН» климатической камеры (рис. 2.1), представляющей собой герметичную термоизолированную кубическую камеру (объем 8 м³), включающую источник ультразвукового увлажнения (производительность 310 мл/ч), источник распыления ГПМ AgI-SiO₂ (пескоструйный пистолет (диаметр форсунки 2 мм) с компрессором (6 бар)), лазерные датчики (Датчик положения оптический CDR-10X), регистрирующие рассеивание луча (сопротивление фототранзистеров). Датчики расположены на двух уровня по высоте: 0,5 м и 1,5 м. Создание и поддержание температурного режима в камере осуществляется с помощью системы кондиционирования.

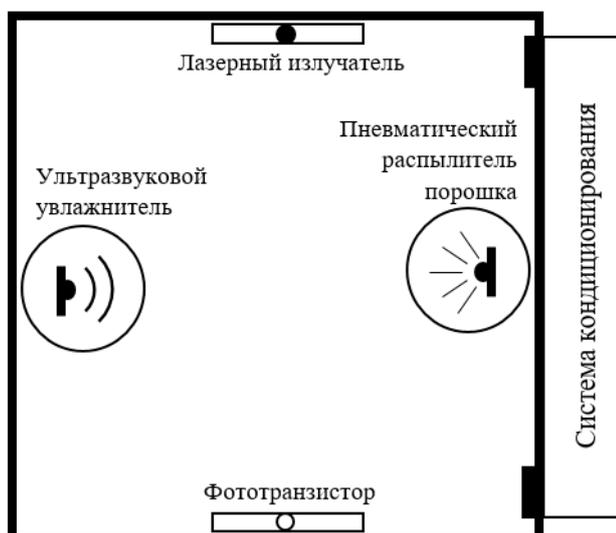


Рисунок 2.1 – Схематическое изображение климатической камеры

Исследования проведены как при отрицательных, так и при положительных температурах. На рассмотрение представлены результаты эффективности разрушения тумана при температурах минус 5 °С и плюс 5 °С.

Моментом проявления активности в рассматриваемых экспериментах является точка инициации разрушения (точка пересечения кривой и базовой линии), а длительность разрушения рассчитывается как разница между точкой выхода на стационар и точкой инициации.

2.12. Дифференциально-сканирующая калориметрия

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проведена на калориметре DSC 882e/400 (Mettler Toledo, Швейцария). Температурная область сканирования составляла от 25 до 180 °С со скоростью нагрева 5 град./мин. Определение количественного содержания кристаллических форм иодида серебра выполнено путем графической обработки кривых ДСК. Соотношения кристаллических форм иодида серебра определено посредством интерпретации результатов дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа. Иодид серебра обладает полиморфизмом кристаллической решетки: γ -форма – структура цинковой обманки, β -форма – структура вюрцита, α – объемноцентрированная кубическая упаковка. Температура фазовых переходов составляет 136 °С для перехода $\gamma \rightarrow \beta$ и 147 °С для $\beta \rightarrow \alpha$. Пик теплопоглощения является качественной характеристикой, отражающей кристаллическую форму.

2.13. Термогравиметрический анализ

Термическое поведение гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ исследовали на приборе TGA/DSC 1 (METTLER-TOLEDO, Швейцария) в атмосфере воздуха при скорости нагревания 10 °С/мин в интервале температур 25–1000 °С.

2.14. Методика обработки результатов исследований

Обработка и представление результатов исследования произведено с помощью современного программного обеспечения SigmaPlot и графических пакетов CorelDraw, Paint.net. Полученные экспериментальные данные подвергнуты методам первичной статистической обработки.

2.15. Выводы по главе

Методы рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), совмещенной с EDAX, ИК-, АА-спектрометрии, динамического светорассеяния, лазерной дифракции являются основными инструментальными способами, используемыми в исследовании и позволяющими определять текстурно-структурные, морфологические характеристики синтезированных образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂.

Методы определения угла текучести, сыпучести, влагопоглощающей способности позволяют определять реологические свойства синтезируемых гибридных порошковых материалов, а, следовательно, позволяют оценить технические свойства синтезированных реагентов.

Для определения текстурных, структурных, морфологических и технических свойств порошковых материалов использованы современные аналитическо-измерительные комплексы.

3. РАЗРАБОТКА СПОСОБА СИНТЕЗА ГИБРИДНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ AgI-SiO₂ И ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЕЙ СИНТЕЗИРОВАННЫХ РЕАГЕНТОВ

3.1. Разработка методов синтеза ГПМ AgI-SiO₂

В ходе реализации проекта разработаны следующие способы синтеза гибридных порошковых материалов (ГПМ) на основе инертной матрицы и модификатора:

- Метод «Пастоформирование» (Метод «МПФ»).
- Метод «Гидротермальная темплатная соконденсация» (Метод «ГТС»).

В данном исследовании для каждого из методов соотношение прекурсоров AgI к SiO₂ выбрано таким образом, чтобы мольное соотношение [Ag]/[Si] составляло 0,003; 0,009; 0,020, 0,045 и 0,080. 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.

Во всех разработанных методах синтеза иодид серебра является результатом обменной реакции между нитратом серебра и иодидом калия. С целью предотвращения мешающего влияния компонентов, создающих реакционную среду при использовании метода «ГТС», и максимального формирования иодида серебра из его прекурсоров иодид калия взят в избытке по отношению нитрату серебра: [KI]/[AgNO₃]=1,5 (глава 1.2.1).

Метод «Гидротермальная темплатная соконденсация» (Метод «ГТС») заключается в совместном соосаждении иодида серебра при темплатном гидротермальном синтезе мезопористого диоксида кремния (типа MCM-48, MCM-41 и SBA-15) [206-208]:

- MCM-48: основными компонентами синтеза являются тетраэтилортосиликат (TEOS) (98 %, Sigma Aldrich), нитрат серебра (99 %, Sigma Aldrich), иодид калия (97 %, Sigma Aldrich), цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ) (98 %, Sigma Aldrich), гидроксид натрия (98 %, Sigma Aldrich). Условия гидротермального синтеза: длительность – 48 часов, температура – 120 °С, pH среды – 10 – 12. Количественное соотношение TEOS и СТАВ было взято 1:0,44.
- MCM-41: основными компонентами синтеза являются тетраэтилортосиликат (TEOS) (98 %, Sigma Aldrich), нитрат серебра (99 %, Sigma Aldrich), иодид калия (97 %, Sigma Aldrich), цетилтриметиламмоний бромид (СТАВ) (98 %, Sigma Aldrich), этиловый спирт (97 %, Sigma Aldrich), гидроксид аммония (25 %, Sigma Aldrich). Условия

гидротермального синтеза: длительность – 24 часа, температура – 100 °С, pH среды – 10 – 12. Количественное соотношение TEOS и СТАВ было взято 1:0.2.

SBA-15: основными компонентами синтеза являются тетраэтилортосиликат (TEOS) (98 %, Sigma Aldrich), полиэтилен гликоль (Pluronic® P-123, Sigma-Aldrich, $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{70}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$), нитрат серебра (99 %, Sigma Aldrich), иодид калия (97 %, Sigma Aldrich). Получение гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ осуществляли методом темплатного гидротермального синтеза при следующих мольных соотношениях реагентов: 1 TEOS : 0,017 P123 : 3,45 HCl : 41 H₂O : x AgNO₃ : y KI. Неионогенный ПАВ (триблоксополимер Pluronic P123, M_{гср}=5800) растворяли при T=40 °С, pH ≤ 3, перемешивании 400-500 об/мин. Далее происходит добавление тетраэтилортосиликата и перемешивание. Затем добавляется рассчитанное количество прекурсоров иодида серебра.

При использовании данного способа синтеза необходимым параметром оптимизации являлось интенсивность перемешивания маточного раствора (раствора, содержащего предшественников иодида серебра и диоксида кремния перед гидротермальным темплатным синтезом). Это было выполнено с целью формирования тонкодисперсного иодида серебра, который в дальнейшем при гидротермальном росте кремнеоксидных структур, локализовался на их поверхности. Указанный параметр оптимизирован благодаря контролю величины «количество AgI в составе ГПМ AgI-SiO₂ (масс. %) от расчётного значения». Оценка данного параметра осуществлена методом тиоцианатметрии (совмещенной с атомно-абсорбционной спектроскопией) (глава 2.5) (табл. 3.1) после промывания, фильтрования, высушивания и выдерживании образца при 650 °С в муфеле. Остальные параметры синтеза гибрида AgI-SiO₂, относящиеся непосредственно к росту кремнеоксидных структур из предшественников, оптимизации не подвергались и были взяты из работ [206-208].

Таблица 3.1 – Содержание серебра (г) (от расчетного количества) в составе ГПМ AgI-SiO₂ на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния, полученных методом «ГТС», в зависимости от условий приготовления маточного раствора

Перемешивание, об/мин	400	500	600	700
Содержание Ag, г	3,2	4,7	4,8	4,3

Примечание: Приведены результаты определения содержания серебра (г) в составе ГПМ AgI-SiO₂ при [Ag]/[Si]=0,003. В качестве инертной матрицы использован пирогенный диоксид. Количество вводимого в состав ГПМ серебра при данном [Ag]/[Si] равно 6 мг

Установлено, что интенсивность перемешивания маточного раствора для перехода не менее 75 % серебра в состав ГПМ AgI-SiO₂ должно составлять 500-600 об/мин.

Основные характеристические особенности инертных матриц – исходного мезофазного мезопористого диоксида кремния типа MCM-48, MCM-41, SBA-15 – представлены в таблице 3.2 и рисунках 3.1-3.4. Показано, что синтезированные кремнеоксидные структуры соответствуют семейным группам и MS и SBA [145-150]. Результаты СЭМ свидетельствуют, что размер агрегатов для SBA-15 составляет до 6 мкм; 0,2-0,5 мкм для MCM-41 и 0,2-0,4 мкм для MCM-48. В образцах на основе MCM-48 первичные агрегаты собираются в более крупные, до 3 мкм, формируя характерную трехмерную архитектуру.

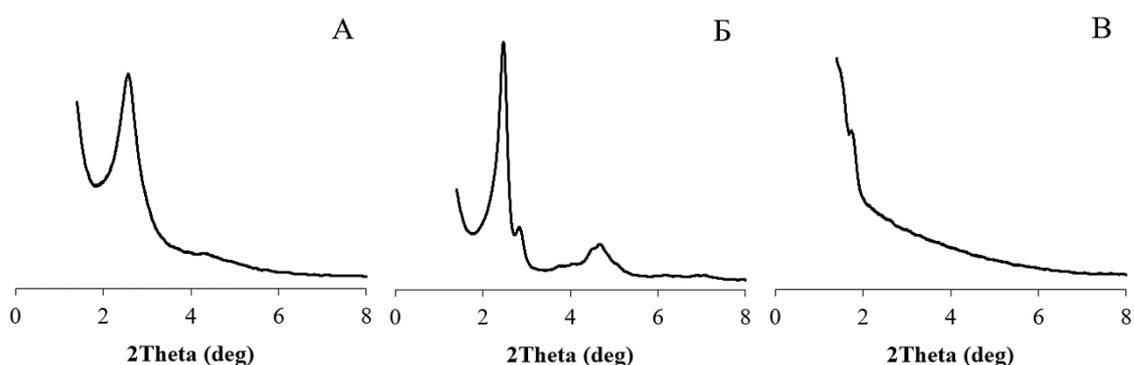


Рисунок 3.1 – Дифрактограммы в малоугловой области образцов исходного мезофазного мезопористого диоксида кремния типа: А - MCM-41, Б - MCM-48, В - SBA-15

Таблица 3.2 – Тектурные и структурные свойства исходного мезофазного мезопористого диоксида кремния

Тип	Удельная площадь поверхности, $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Размер пор, нм (десорбция)
MCM-48	1635	0,97	2,6
MCM-41	1088	0,84	3,2
SBA-15	688	0,72	3,9

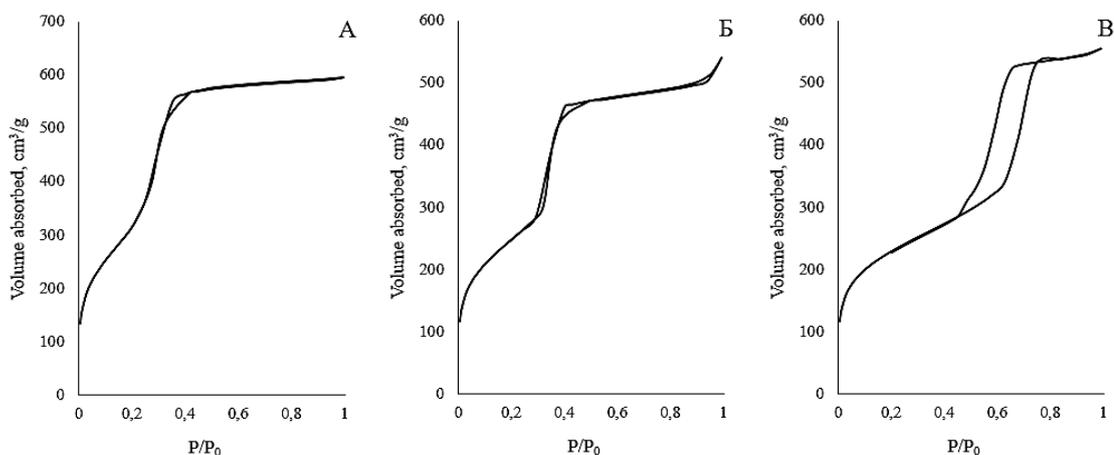


Рисунок 3.2 – Изотермы адсорбции для образцов исходного мезофазного мезопористого диоксида кремния типа: А - MCM-48, Б - MCM-41, В - SBA-15

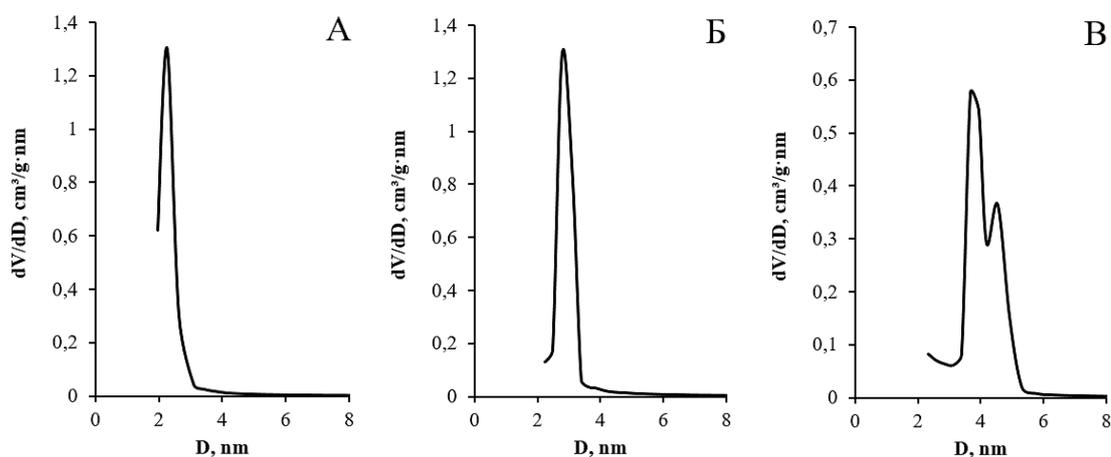


Рисунок 3.3 – Кривая распределения пор для образцов исходного мезофазного мезопористого диоксида кремния типа: А - MCM-48, Б - MCM-41, В - SBA-15

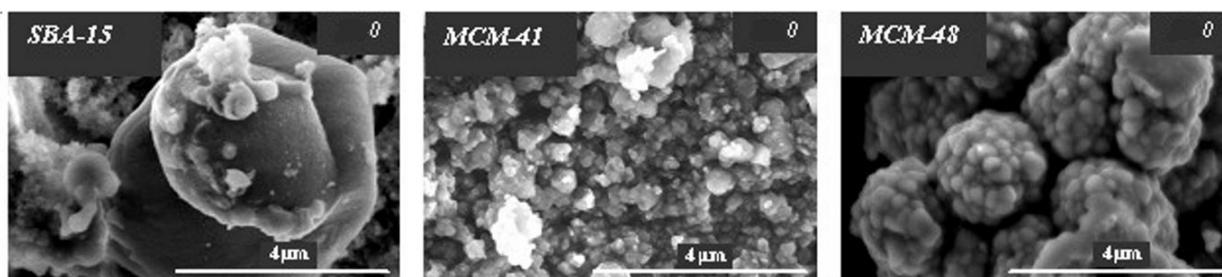


Рисунок 3.4 – СЭМ-изображения образцов исходного мезофазного мезопористого диоксида кремния типа: А - MCM-48, Б - MCM-41, В - SBA-15

Метод «Пастоформование» (Метод «МПФ») представляет собой процесс пропитки коллоидного раствора инертной матрицы (различный вид диоксида кремния: Aerosil 380, MCM-48, MCM-41, SBA-15) коллоидным раствором иодида серебра. Суть

метода: при постоянном перемешивании в водную сгущенную суспензию диоксида кремния происходит последовательное добавление нитрата серебра и иодида калия. Количество воды, используемое для приготовления растворов прекурсоров иодида серебра, рассчитывается, исходя из количества воды, необходимого для образования геля диоксида кремния.

Полученный гелеобразный гибридный порошок высушивается при температуре 105 °С в течение 4-5 часов до содержания влаги не более 1 %. Высушенный порошок измельчается в мельнице до получения фракций порошка меньше 300 мкм.

Суммарное количество воды и интенсивность перемешивания было установлено посредством контроля величины «количество AgI в составе ГПМ AgI-SiO₂ (масс. %) от расчётного значения» путем интерпретации результатов атомно-абсорбционной спектроскопии (глава 2.5) (табл. 3.3) после промывания, фильтрования и высушивания образца.

Таблица 3.3 – Содержание серебра (мг) (от расчетного количества) в составе ГПМ AgI-SiO₂ на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния, полученных методом «МПФ», в зависимости от условий приготовления

Интенсивность перемешивания, об/мин	Массовое соотношение H ₂ O к SiO ₂		
	15:1	20:1	25:1
400	5,19	5,08	4,01
500	5,37	5,23	4,77
600	5,38	5,19	4,11
700	4,62	4,08	3,74

Примечание: Приведены результаты определения содержания серебра (г) в составе ГПМ AgI-SiO₂ при [Ag]/[Si]=0,003. В качестве инертной матрицы использован пирогенный диоксид кремния – Aerosil 380. Количество вводимого в состав ГПМ серебра при данном [Ag]/[Si] равно 6 мг

Установлено, что в независимости от мольного соотношения [Ag]/[Si] для перехода 85 масс. % серебра в состав ГПМ, необходимо соблюдение следующих условий синтеза:

- Суммарная масса добавляемой воды не должна превышать соотношения 20:1 к массе диоксида кремния (независимо от вида компонента).
- Интенсивность перемешивания должно варьироваться в диапазоне 500-600 об/мин.

3.2. Характеристические особенности гибридных порошков AgI-SiO₂, полученных методом «Пастоформирование»

3.2.1. Характеристические особенности гибридных порошков AgI-SiO₂, полученных методом «Пастоформирование» на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния

Результаты рентгенофазового анализа показали, что образцы гибридного порошкового материала AgI-SiO₂ на основе мезофазных мезопористых кремнеоксидных матриц типа MCM-48, MCM-41 и SBA-15 содержат кристаллы иодида серебра, начиная с минимального соотношения [Ag]/[Si] (рис. 3.5-3.7). Установлено, образование кристаллов иодида серебра в форме *Miersite* происходит при соотношении [Ag]/[Si]=0,003 и [Ag]/[Si]=0,009 вне зависимости от типа кремнеоксидной структуры. Образование формы *Iodargyrite*, помимо *Miersite* инициируется при [Ag]/[Si]=0,020. На рентгенограммах образцов AgI-SiO₂ на основе матриц типа MCM-48, MCM-41 и SBA-15 наблюдаются интенсивные рефлексы при $2\Theta = 22-25^\circ, 39^\circ, 43^\circ, 47^\circ$, характеризующие кристаллические формы AgI [209-212].

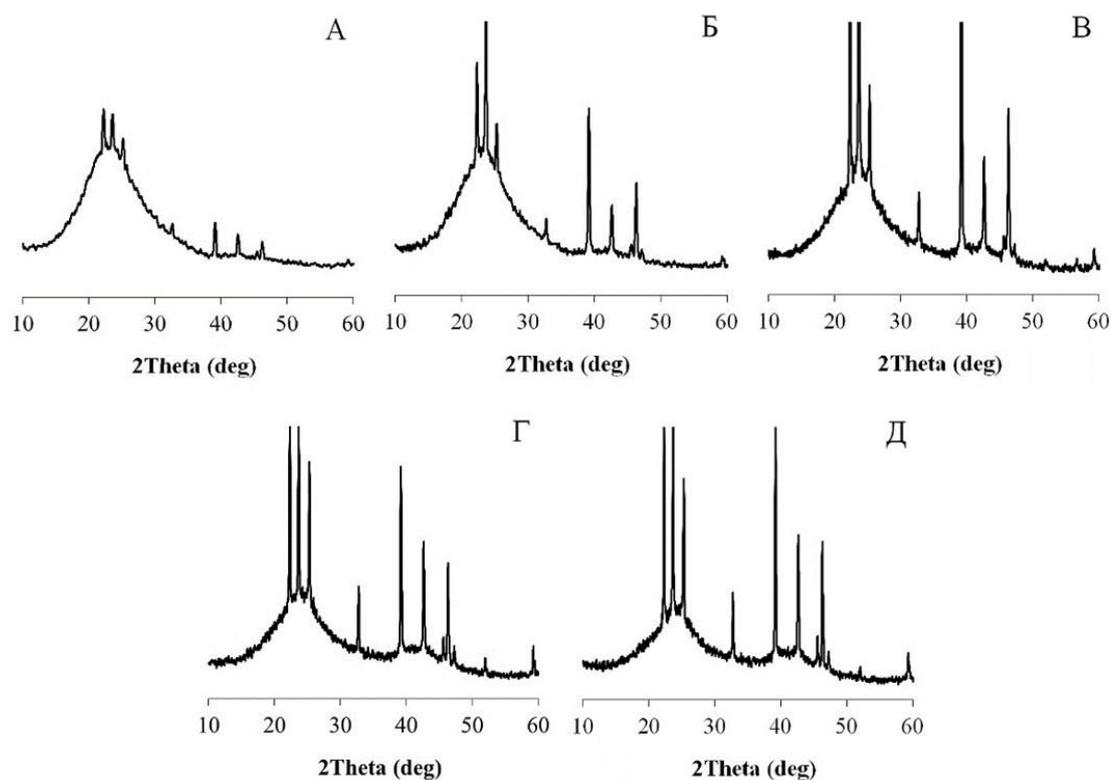


Рисунок 3.5 – Рентгенограммы образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на основе MCM-48, полученных методом «МПФ»: А - [Ag]/[Si]=0,003; Б - [Ag]/[Si]=0,009; В - [Ag]/[Si]=0,020; Г - [Ag]/[Si]=0,045; Д - [Ag]/[Si]=0,080

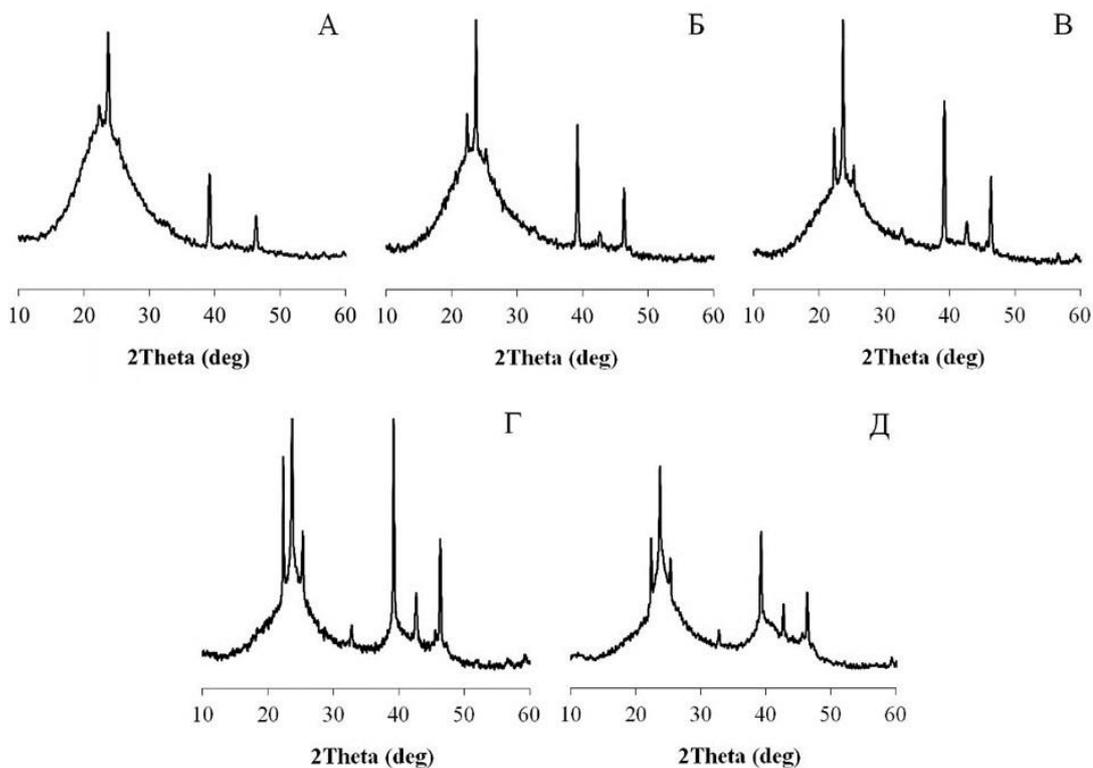


Рисунок 3.6 – Рентгенограммы образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на основе MCM-41, полученных методом «МПФ»: А - [Ag]/[Si]= 0,003; Б - [Ag]/[Si]= 0,009; В - [Ag]/[Si]=0,020; Г - [Ag]/[Si]=0,045; Д - [Ag]/[Si]=0,080

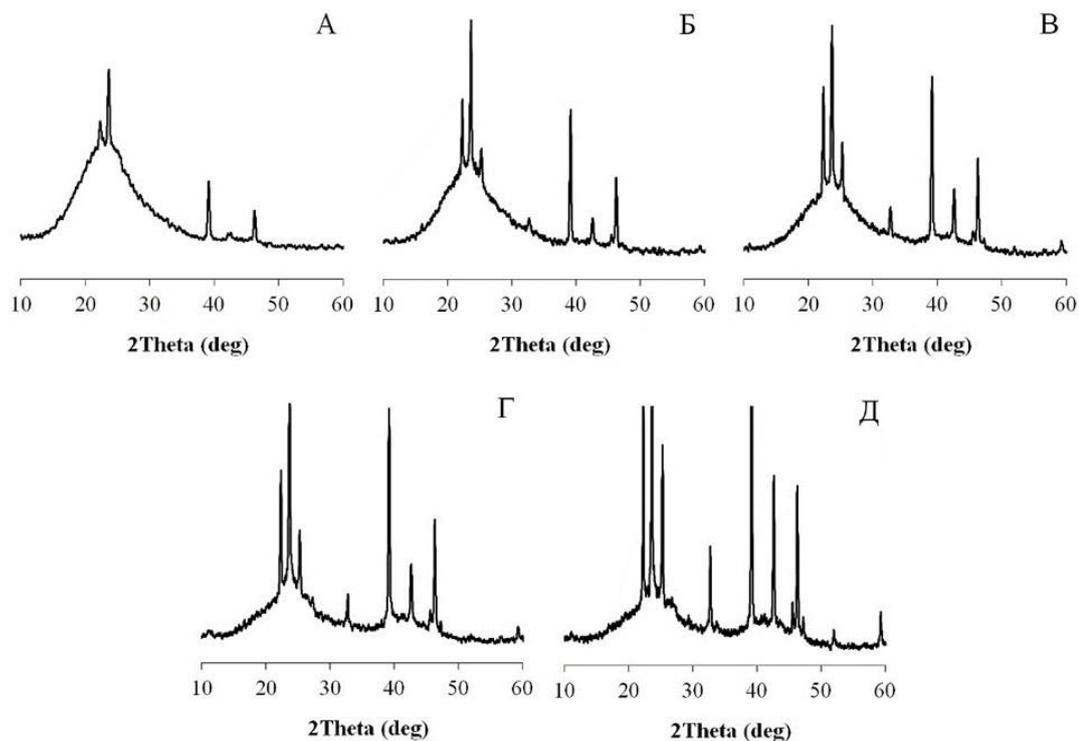


Рисунок 3.7 – Рентгенограммы образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на основе SBA-15, полученных методом «МПФ»: А - [Ag]/[Si]=0,003; Б - [Ag]/[Si]=0,009; В - [Ag]/[Si]=0,020; Г - [Ag]/[Si]=0,045; Д - [Ag]/[Si]=0,080

Размеры кристаллитов в образцах AgI-SiO₂, определенные методом Селякова-Шеррера, приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Размеры кристаллов иодида серебра в составе ГПМ AgI-SiO₂ на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния, полученных методом «МПФ»

Порошковый реагент	Размер кристаллитов, нм
MCM-48	
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	17,29
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	23,92
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	29,60
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	49,11
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	54,77
MCM-41	
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	19,34
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	32,13
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	30,65
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	40,01
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	48,69
SBA-15	
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	20,03
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	32,05
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	33,67
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	40,84
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	52,48

Установлено, что в независимости от типа мезофазной мезопористой кремнеоксидной матрицы происходит увеличение кристалла иодида серебра по мере повышения мольного соотношения [Ag]/[Si]. Отмечено, что размеры получаемых кристаллов иодида серебра являются сопоставимыми и превышают размеры пор (табл. 3.4) в порошковом материале, что, в свою очередь, свидетельствует о расположении кристаллов иодида серебра вне порового пространства инертной матрицы.

Согласно дифрактограммам, полученным в малоугловой области 1-10 ° во всем диапазоне соотношений [Ag]/[Si] в независимости от типа мезопористого диоксида кремния, пространственное расположение пор в порошковых материалах соответствует пористой структуре исходной кремнеоксидной матрицы (рис. 3.8-3.10) [213, 214].

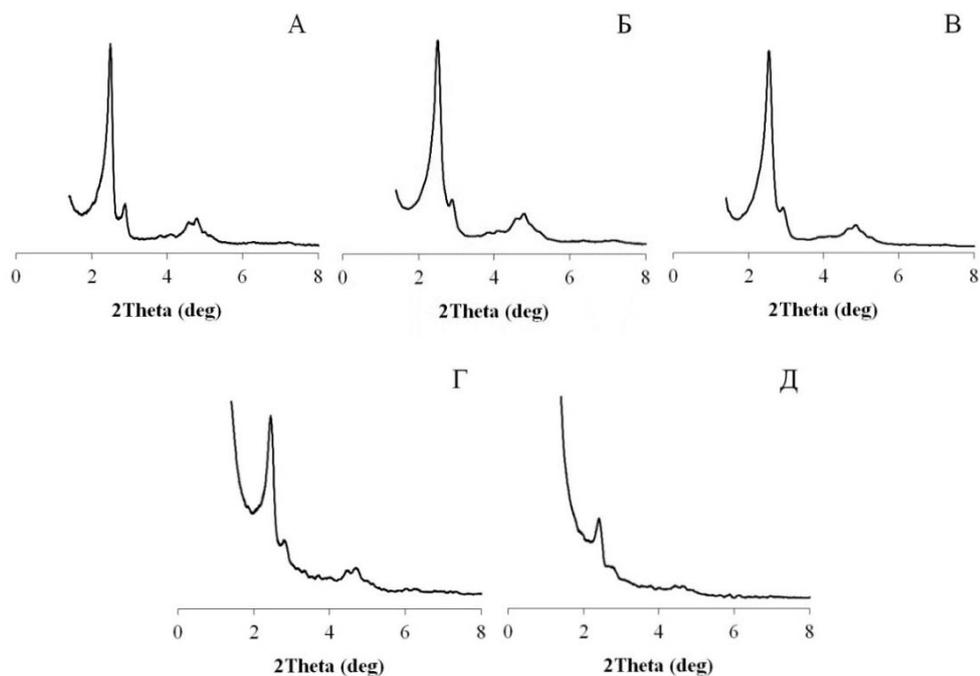


Рисунок 3.8 – Дифрактограммы в малоугловой области образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 на основе MCM-48, полученных методом «МПФ»:

A - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,003$; Б - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,009$; В - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,020$;

Г - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,045$; Д - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,080$

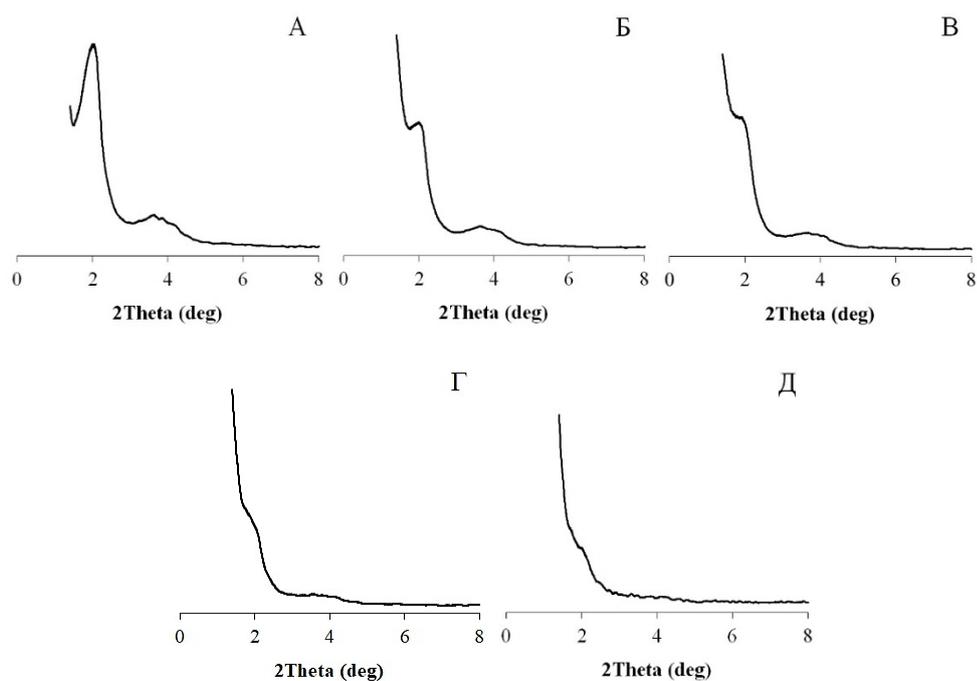


Рис. 3.9 – Дифрактограммы в малоугловой области образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 на основе MCM-41, полученных методом «МПФ»:

A - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,003$; Б - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,009$; В - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,020$;

Г - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,045$; Д - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,080$

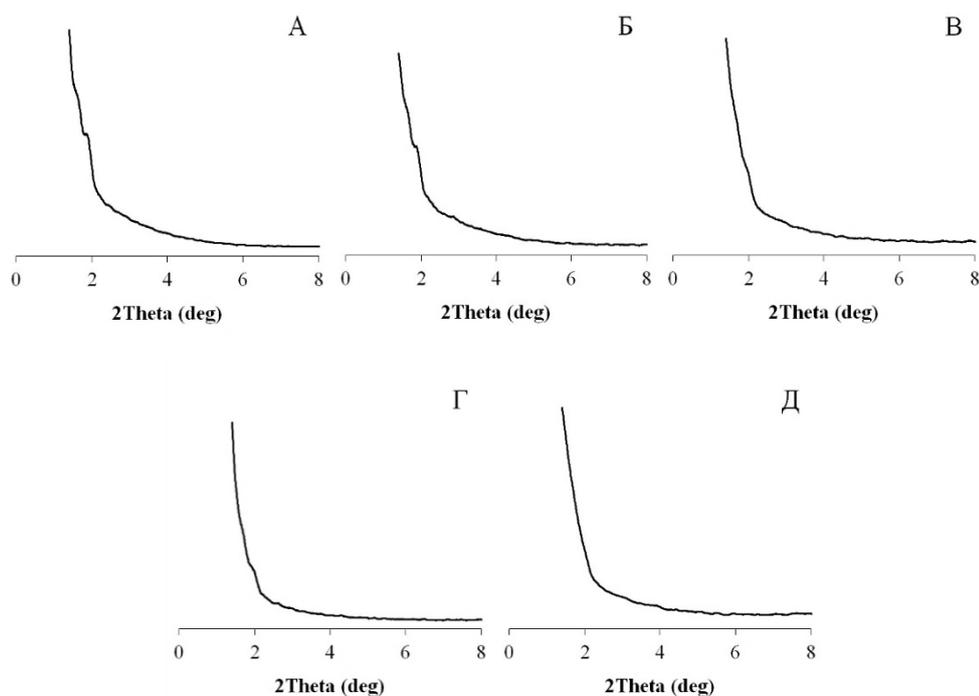


Рис. 3.10 – Дифрактограммы в малоугловой области образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на основе SBA-15, полученных методом «МПФ»:

А - [Ag]/[Si]=0,003; Б - [Ag]/[Si]=0,009; В - [Ag]/[Si]=0,020;

Г - [Ag]/[Si]=0,045; Д - [Ag]/[Si]=0,080

Малоугловые рефлексы (110) ($2\Theta=1,8^\circ$) и (200) ($2\Theta=2,1^\circ$) (рис.3.10) соответствуют структуре SBA-15; малоугловые рефлексы (100), (110) и (200) появляющиеся при $2\Theta = 2,0^\circ, 3,7^\circ, 4,2^\circ$ - структуре MCM-41 (пространственная группа $R6mm$) (рис. 3.9); малоугловые рефлексы при $2\Theta = 2,4^\circ, 2,8^\circ, 4,1^\circ, 4,7^\circ$ (211), (220), (420), (332) - структуре MCM-48 (пространственная группа $Ia3d$) (рис. 3.8). Установлено, что наблюдается тенденция снижения интенсивности рефлекса по мере увеличения соотношения [Ag]/[Si], что объясняется частичным блокированием порового пространства кристаллами иодида серебра.

Исследование текстурных свойств гибридных порошковых материалов на основе MCM-48, MCM-41 и SBA-15, полученных методом «МПФ», показало, что в ГПМ AgI-SiO₂ происходит сохранение типичных текстурно-структурных свойств мезопористой инертной матрицы (табл. 3.5, рис. 3.11-3.13).

Установлено, что удельная поверхность ГПМ AgI-SiO₂ на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния, полученных методом «МПФ», уменьшается по мере увеличения содержания в составе иодида серебра в независимости от типа инертной матрицы.

Таблица 3.5 – Текстурные и структурные свойства гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния, полученных методом «МПФ»

Порошковый реагент	Удельная площадь поверхности, $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Размер пор, нм (десорбция)
MCM-48			
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	1433	0,78	2,9
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	1204	0,64	2,8
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	1157	0,61	2,8
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	906	0,49	2,8
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	510	0,28	2,9
MCM-41			
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	877	0,81	3,7
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	813	0,82	4,1
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	724	0,68	3,9
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	449	0,43	4,2
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	320	0,37	4,7
SBA-15			
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	564	0,77	5,1
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	540	0,73	5,0
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	403	0,56	4,8
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	307	0,43	4,6
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	255	0,49	4,5

Характера кривых сорбции (рис. 3.11-3.13) соответствуют капиллярной сорбции азота. Полученные кривые сорбции являются типичными для мезопористых материалов и относятся к типу IV согласно классификации ИЮПАК [215-218]. Кривые сорбции композита AgI-SiO₂ на MCM-48, полученных методом «МПФ», не имеют гистерезис, в то

время как для порошкового материала на основе МСМ-41 наблюдается слабо выраженный гистерезис при условии $P/P_0=0.40-1$. Наблюдаемое явление, предположительно, отражает преимущественную десорбцию азота в микропорах, чем в мезопорах. Установлено, что для образцов $AgI-SiO_2$ на основе SBA-15 характерно появление на гистерезисе характерной петли, классифицируемой к группе H1 по ИЮПАК. Данное явление обуславливает простую геометрию и минимальную связанность между ближайшими порами.

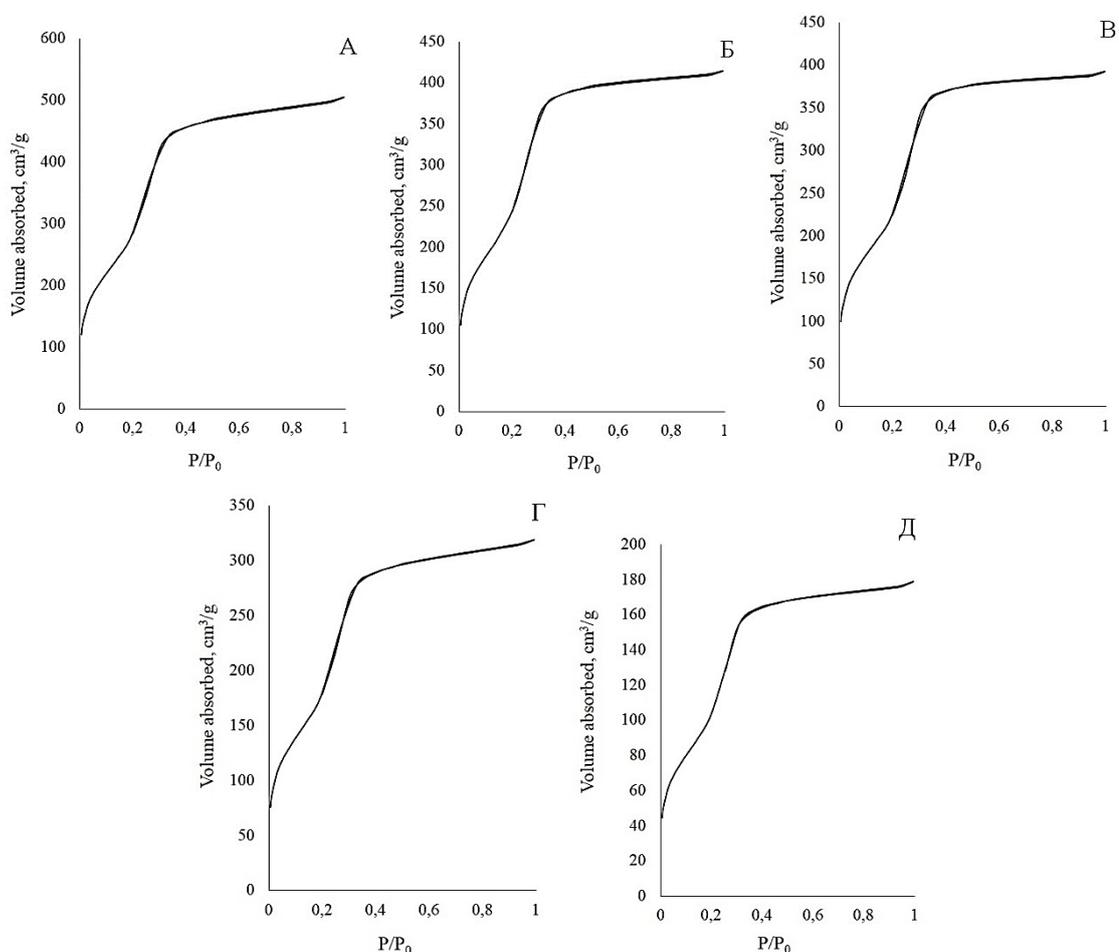


Рисунок 3.11 – Изотермы адсорбции для образцов гибридных порошковых материалов $AgI-SiO_2$ на основе МСМ-48, полученных методом «МПФ»:
 А - $[Ag]/[Si]=0,003$; Б - $[Ag]/[Si]=0,009$; В - $[Ag]/[Si]=0,020$;
 Г - $[Ag]/[Si]=0,045$; Д - $[Ag]/[Si]=0,080$

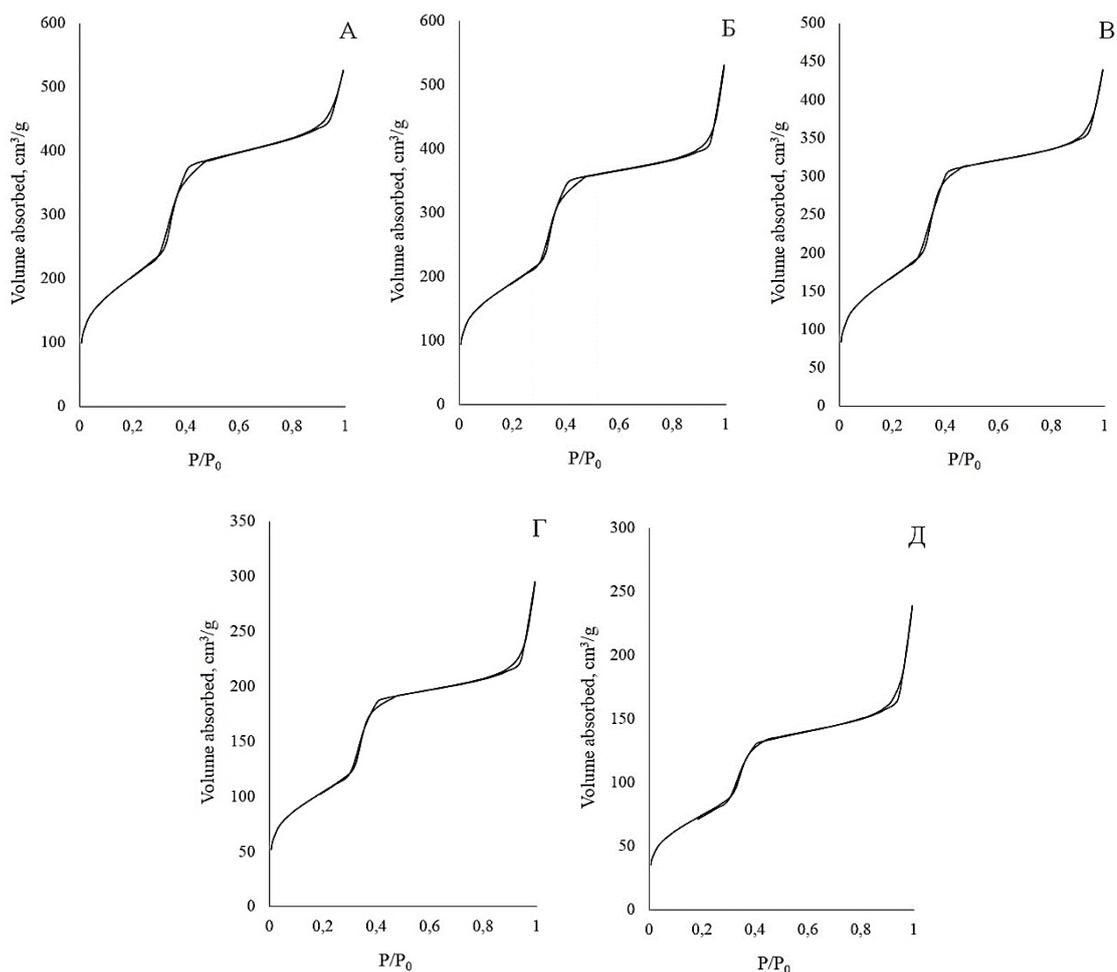


Рисунок 3.12 – Изотермы адсорбции для образцов гибридных порошковых материалов

AgI-SiO_2 на основе MCM-41, полученных методом «МПФ»:

А - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,003$; Б - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,009$; В - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,020$;

Г - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,045$; Д - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,080$

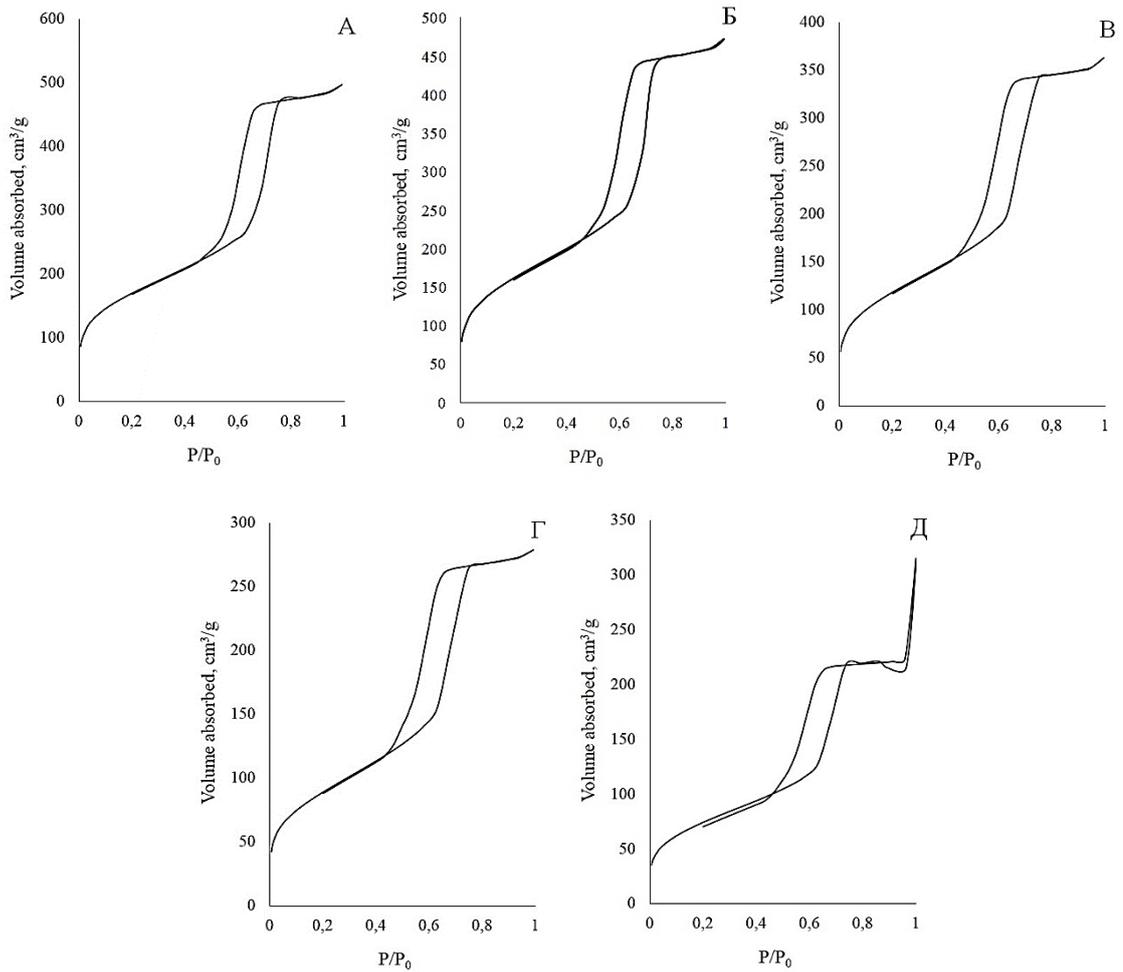


Рисунок 3.13 – Изотермы адсорбции для образцов гибридных порошковых материалов

AgI-SiO₂ на основе SBA-15, полученных методом «МПФ»:

А - [Ag]/[Si]=0,003; Б - [Ag]/[Si]=0,009; В - [Ag]/[Si]=0,020;

Г - [Ag]/[Si]=0,045; Д - [Ag]/[Si]=0,080

Результаты исследования показали, что размер пор (рис. 3.14-3.16) с увеличением доли серебра в MCM-48 и MCM-41 практически не изменяется, т.к. основная доля иодида серебра формируется в межчастичном и во внепоровом пространстве из-за малого размера пор. В случае SBA-15 средний размер пор уменьшается из-за частичной конденсации AgI в «сотовых» каналах. Распределение пор по размерам во всех образцах является достаточно узким.

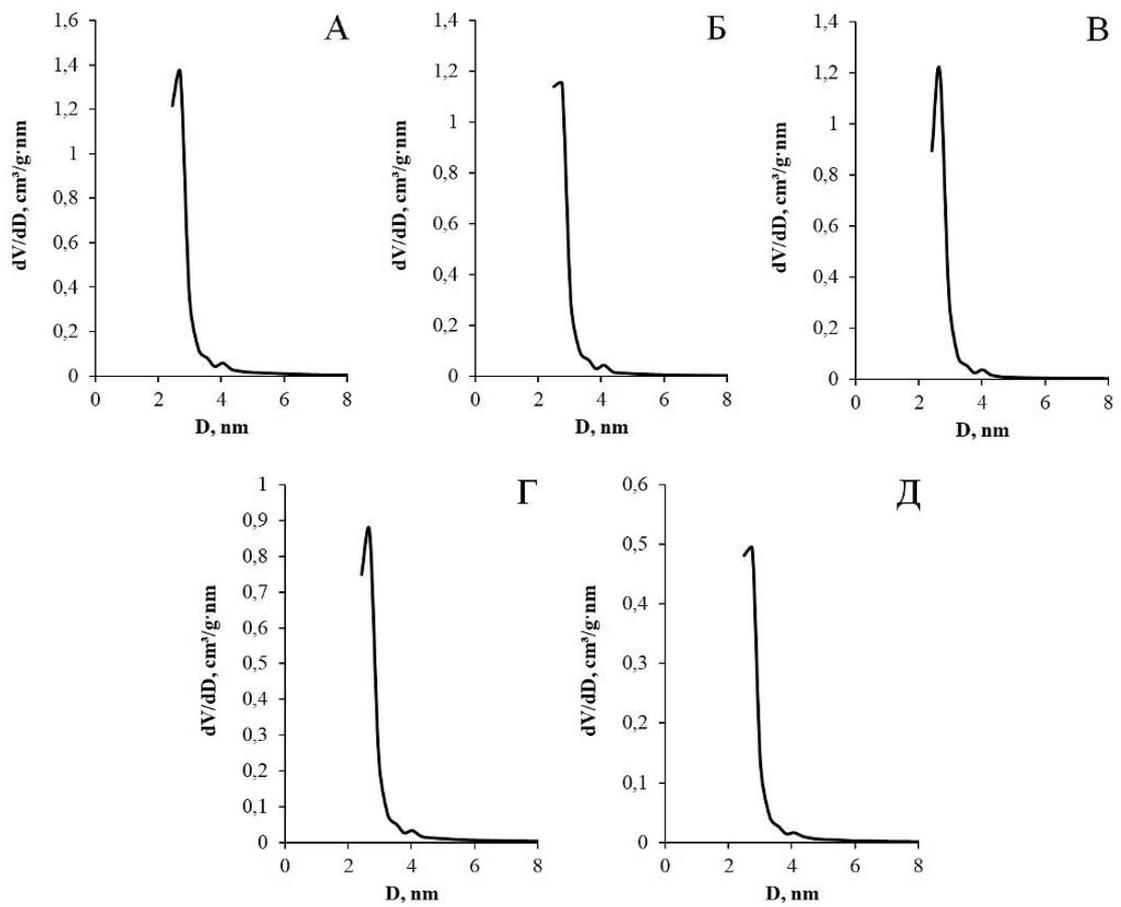


Рисунок 3.14 – Кривая распределения пор для образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на основе MCM-48, полученных методом «МПФ»:

А - [Ag]/[Si]=0,003; Б - [Ag]/[Si]=0,009; В - [Ag]/[Si]=0,020;

Г - [Ag]/[Si]=0,045; Д - [Ag]/[Si]=0,080

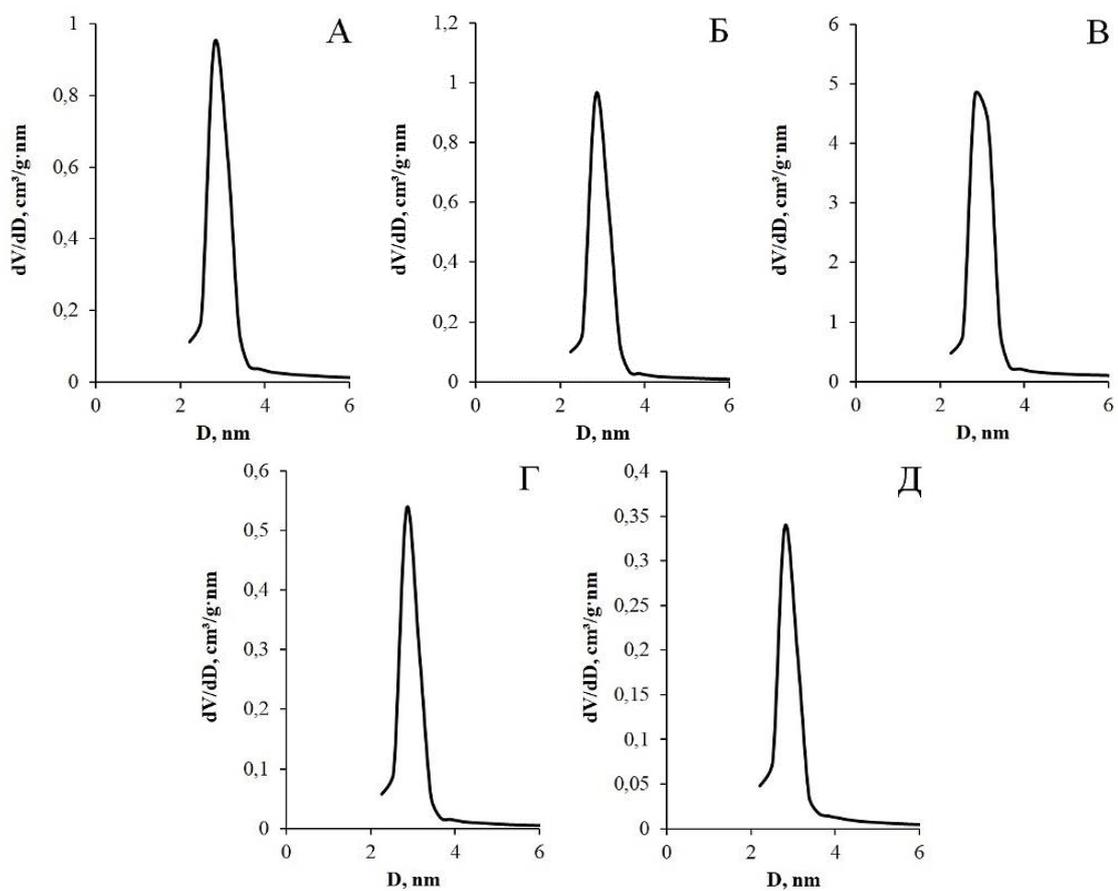


Рисунок 3.15 – Кривая распределения пор для образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на основе MCM-41, полученных методом «МПФ»:

А - [Ag]/[Si]=0,003; Б - [Ag]/[Si]=0,009; В - [Ag]/[Si]=0,020;

Г - [Ag]/[Si]=0,045; Д - [Ag]/[Si]=0,080

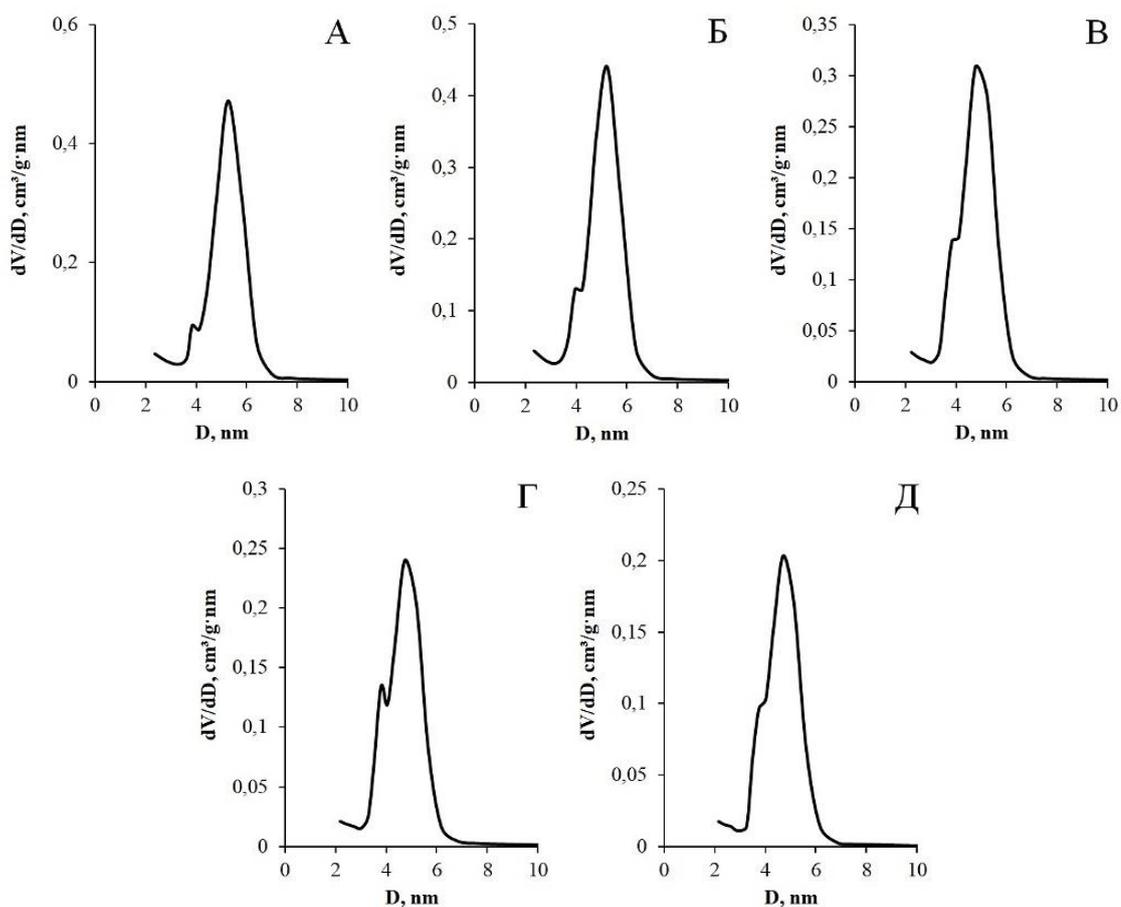


Рисунок 3.16 – Кривая распределения пор для образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на основе MCM-48, полученных методом «МПФ»:

А - [Ag]/[Si]=0,003; Б - [Ag]/[Si]=0,009; В - [Ag]/[Si]=0,020;

Г - [Ag]/[Si]=0,045; Д - [Ag]/[Si]=0,080

Результаты сканирующей электронной микроскопии (рис. 3.17) показали, что образцы ГПМ AgI-SiO₂ на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния, полученных методом «МПФ», по своей морфологии близки к виду исходных инертных матриц (глава 3.1, рис. 3.4).

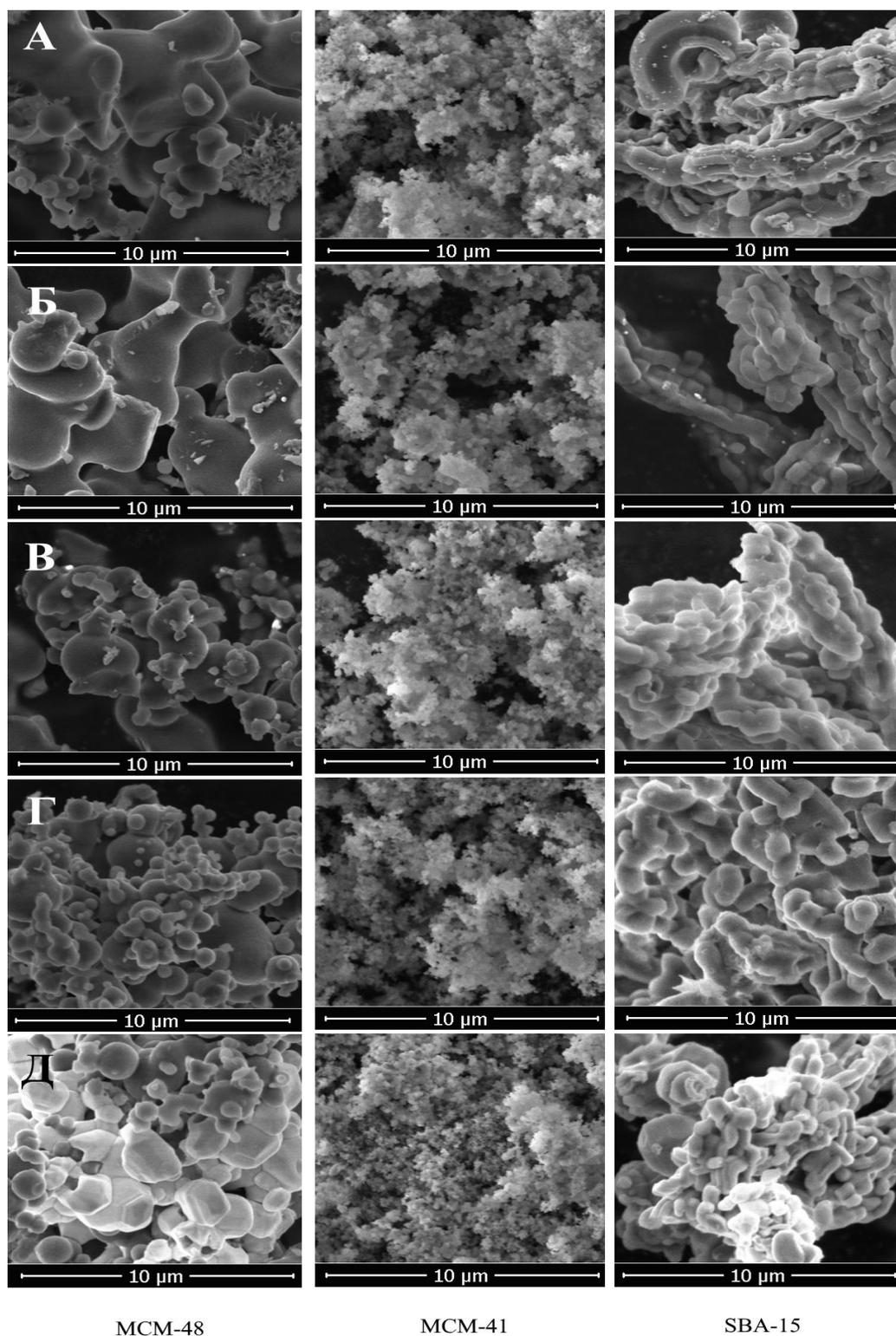


Рисунок 3.17 – СЭМ-изображения образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 на мезопористого диоксида кремния, полученных методом «МПФ»: А - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,003$; Б - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,009$; В - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,020$; Г - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,045$; Д - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,080$

Отмечено небольшое изменение морфологии для образцов ГПМ AgI-SiO_2 на основе MCM-48 при небольших концентрациях иодида серебра: $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,003$ и $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,009$. В образцах обнаруживаются участки с перисто-волокнистой структурой

(рис. 3.17 А, Б левый столбец). Подавляющая часть частиц синтезированного реагента характеризуется типичной структурой мезопористого диоксида кремния типа MCM-48: протяженные виноградоподобные образования с 3D архитектурой.

Установлено, что морфология образцов ГПМ AgI-SiO₂ на основе MCM-41 и SBA-15, синтезированных по методу «МПФ», не претерпевает существенных изменений ни от способа синтеза, ни от мольного соотношения [Ag]/[Si] в составе композита.

Согласно данным EDAX (рис. 3.18-3.20), распределение иодида серебра во всех образцах гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на основе SBA-15, MCM-41 и MCM-48 является достаточно равномерным, что подтверждается совпадением областей распределения элементов. Исходя из данных спектров EDAX, количественные отношения [Ag]/[Si] в образцах гибридных порошков в основном соответствуют заявленным значениям.

Качественное подтверждение количества серебра, входящего в состав гибридного порошкового материала AgI-SiO₂ получено с помощью обработки данных, полученных атомно-абсорбционной спектроскопией (глава 2.5). Результаты расчета представлены в таблице 3.6. Как видно из приведенных данных степень перехода серебра в состав композита составляет не менее 90 %.

Таблица 3.6 – Содержание серебра (мг) (от расчетного количества) в составе ГПМ AgI-SiO₂ на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния, полученных методом «МПФ»

Порошковый реагент	Вводимое количество Ag, мг	Количество AgI в составе ГПМ AgI-SiO ₂ от расчётного значения, мг
MCM-48		
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	6,0	5,5
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	33,0	30,5
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	109,0	101,8
MCM-41		
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	6,0	5,5
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	33,0	30,5
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	109,0	101,9
SBA-15		
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	6,0	5,5
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	33,0	30,3
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	109,0	101,8

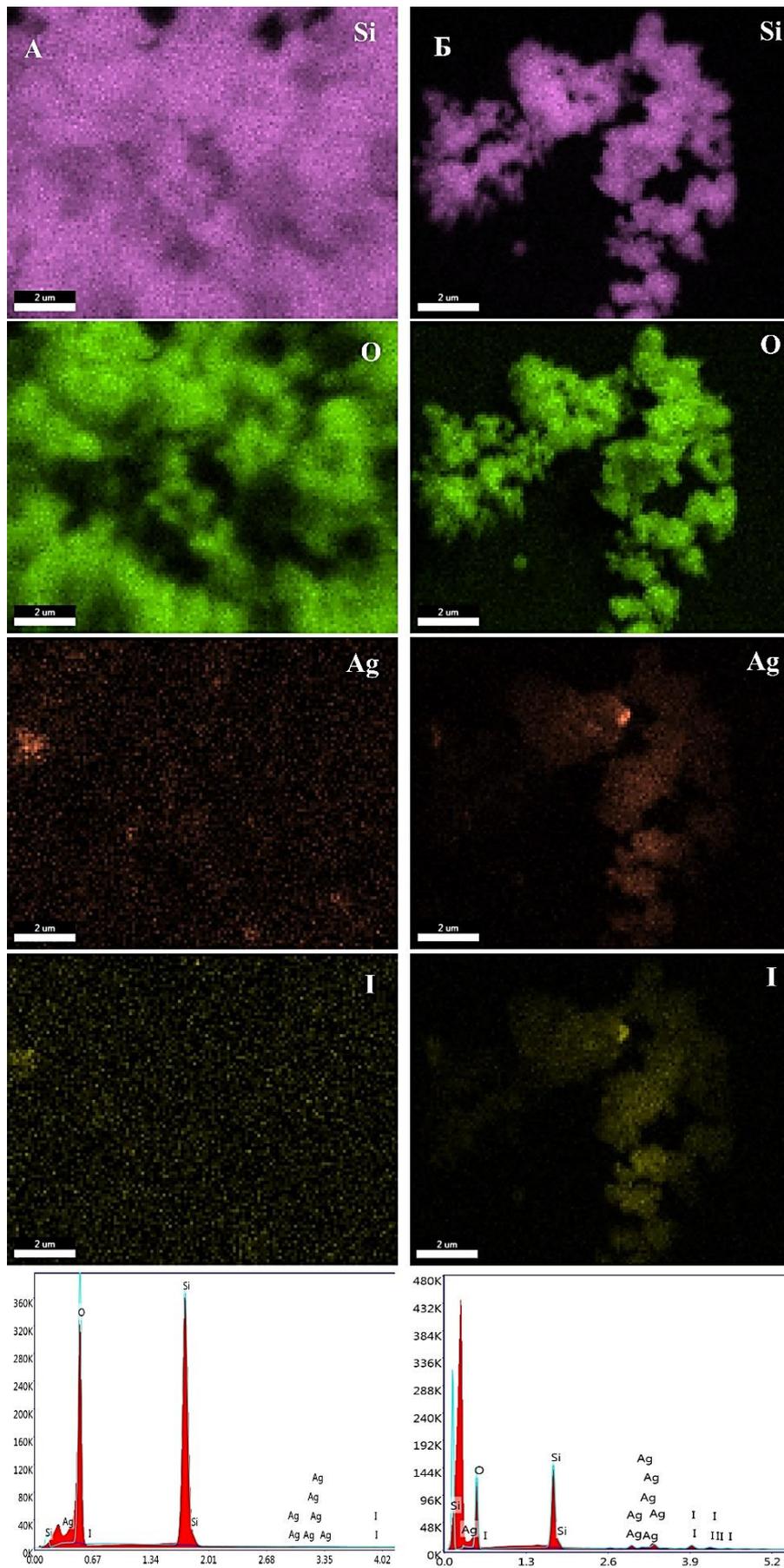


Рисунок 3.18 – Данные EDAX для образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на MCM-48, полученных методом «МПФ»: А - [Ag]/[Si]= 0,003; Б - [Ag]/[Si]= 0,080

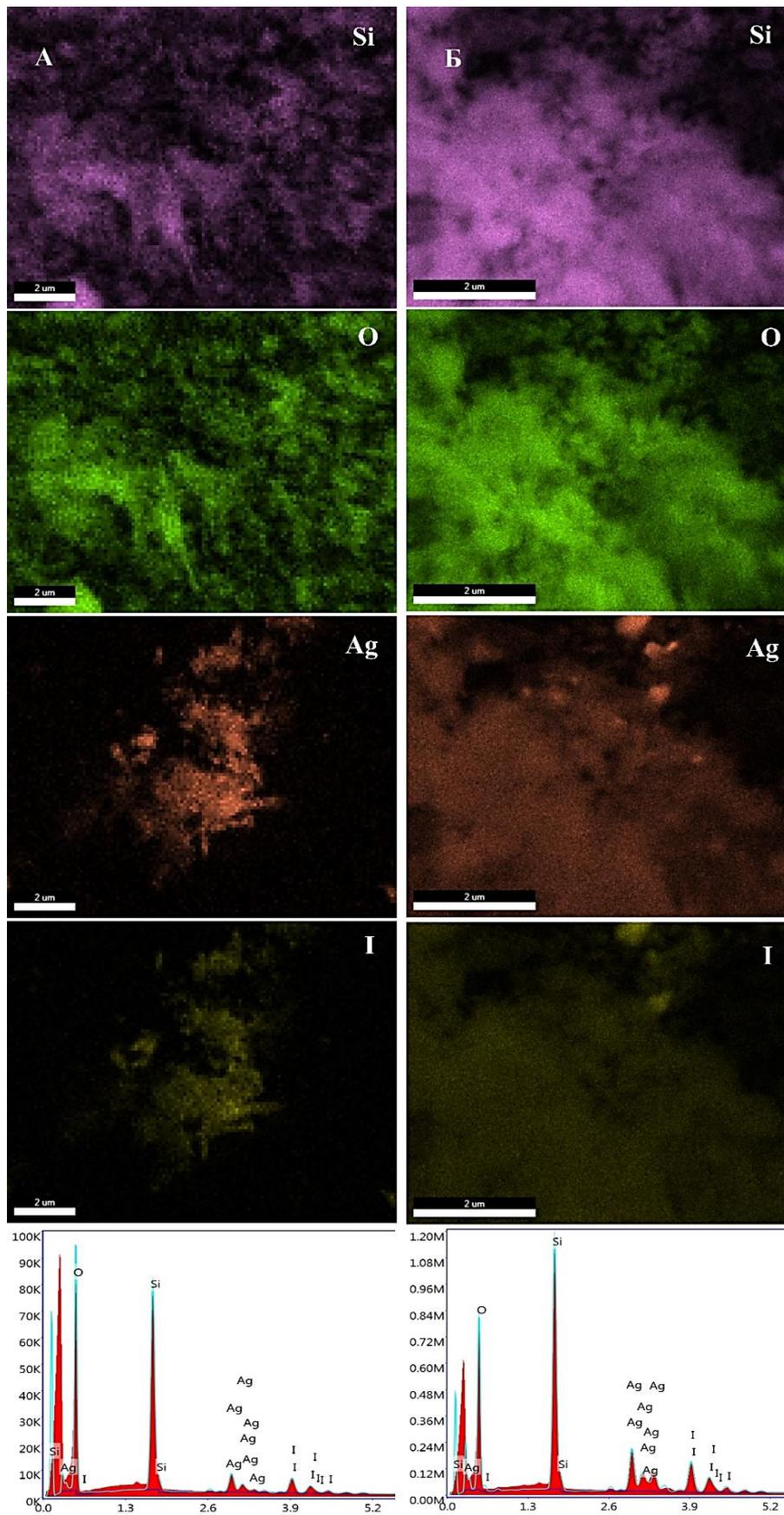


Рисунок 3.19 – Данные EDAX для образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на MCM-41, полученных методом «МПФ»: А - [Ag]/[Si]= 0,003; Б - [Ag]/[Si]= 0,080

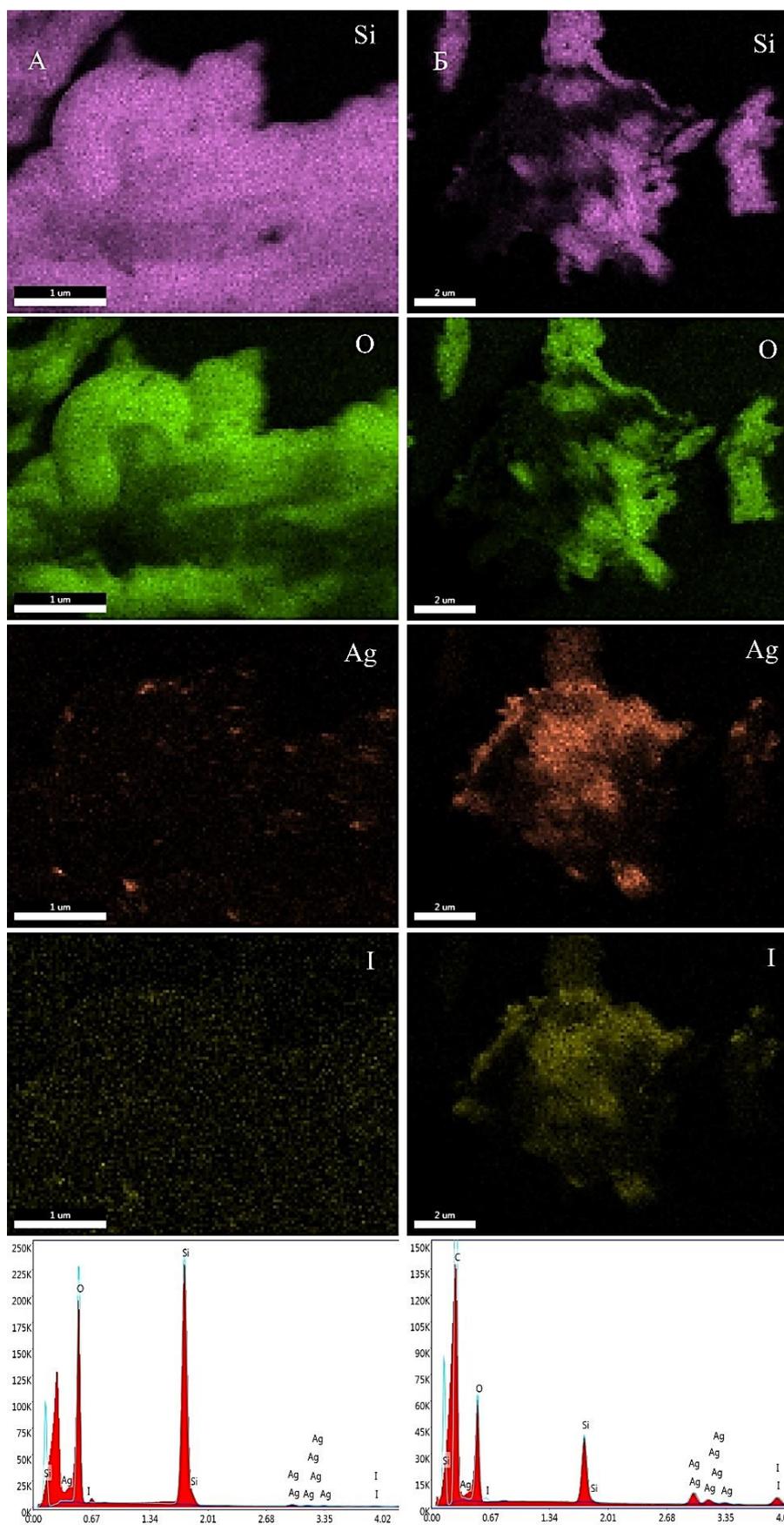


Рисунок 3.20 – Данные EDAX для образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на SBA-15, полученных методом «МПФ»: А - [Ag]/[Si]= 0,003; Б - [Ag]/[Si]= 0,080

Результаты определения первичного агломерата (табл. 3.7) для ГПМ AgI-SiO₂ на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния, полученных методом «МПФ», с различным соотношением [Ag]/[Si] показали увеличение среднего эффективного диаметра агломерата по мере повышения соотношения [Ag]/[Si]. Наибольшее повышение размера наблюдается для образца, синтезированного на MCM-48. Самое незначительное увеличение размера происходит для ГПМ, синтезированных на SBA-15. Данное явление может быть объяснено тем, что частицы MCM-41 и SBA-15 стремятся к образованию 2D структур, а MCM-48 к 3D, поэтому локализация кристаллов иодида серебра на поверхности кремнеоксидной матрицы приводит к неравномерному изменению геометрии поверхности частицы диоксида кремния.

Таблица 3.7 – Усредненное значение размера первичного агломерата для ГПМ AgI-SiO₂ на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния, полученных методом «МПФ»

Порошковый реагент	Средний эффективный диаметр, нм
MCM-48	
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	201,44
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	486,78
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	563,74
MCM-41	
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	213,88
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	419,55
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	479,07
SBA-15	
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	553,72
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	616,29
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	636,17

Реологических свойств порошкового материала определены по величине показателя текучести, который рассчитывается через уплотняемость твердофазного композита (глава 2.6) (табл. 3.8).

Таблица 3.8 – Усредненное значение уплотняемости для ГПМ AgI-SiO₂ на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния, полученных методом «МПФ»

Порошковый реагент	Уплотняемость, ед.
MCM-48	
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	0,14
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	0,15
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	0,15
MCM-41	
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	0,15
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	0,15
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	0,16
SBA-15	
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	0,15
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	0,16
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	0,16

Результаты исследования уплотняемости синтезированных методом «МПФ» ГПМ AgI-SiO₂ на мезопористой инертной матрицы показали, что величина этого показателя лежит в диапазоне 0,12-0,16. Данный диапазон значений определяет текучесть по характеристике «хорошая». Небольшое повышение показателя уплотняемости материала по сравнению с уплотняемостью исходных кремнеоксидных структур (MCM-48 – 0,12 ед., MCM-41 – 0,13 ед., SBA-15 – 0,13 ед.) и по мере увеличения соотношения [Ag]/[Si] объясняется сложностью пространственной перестройки из-за гетерогенной морфологии частиц композита.

3.2.2. Характеристические особенности гибридных порошков AgI-SiO₂, полученных методом «Пастоформирование» на основе пирогенного диоксида кремния Aerosil 380

По данным рентгенофазового анализа установлено, в гибридных порошковых материалах AgI-SiO₂ происходит образование кристаллов иодида серебра в формах *Miersite* и *Iodargyrite* при любом соотношении [Ag]/[Si] (рис. 3.21). На рентгенограммах образцов AgI-SiO₂ на основе Aerosil 380 при [Ag]/[Si]=0,003 и [Ag]/[Si]=0,009 наблюдаются рефлексы при 2 Θ , которые характеризуют кристаллическую форму – *Miersite*, а для образцов, начиная с [Ag]/[Si]=0,020, происходит формирование и кристаллической фазы *Iodargyrite* [209-212].

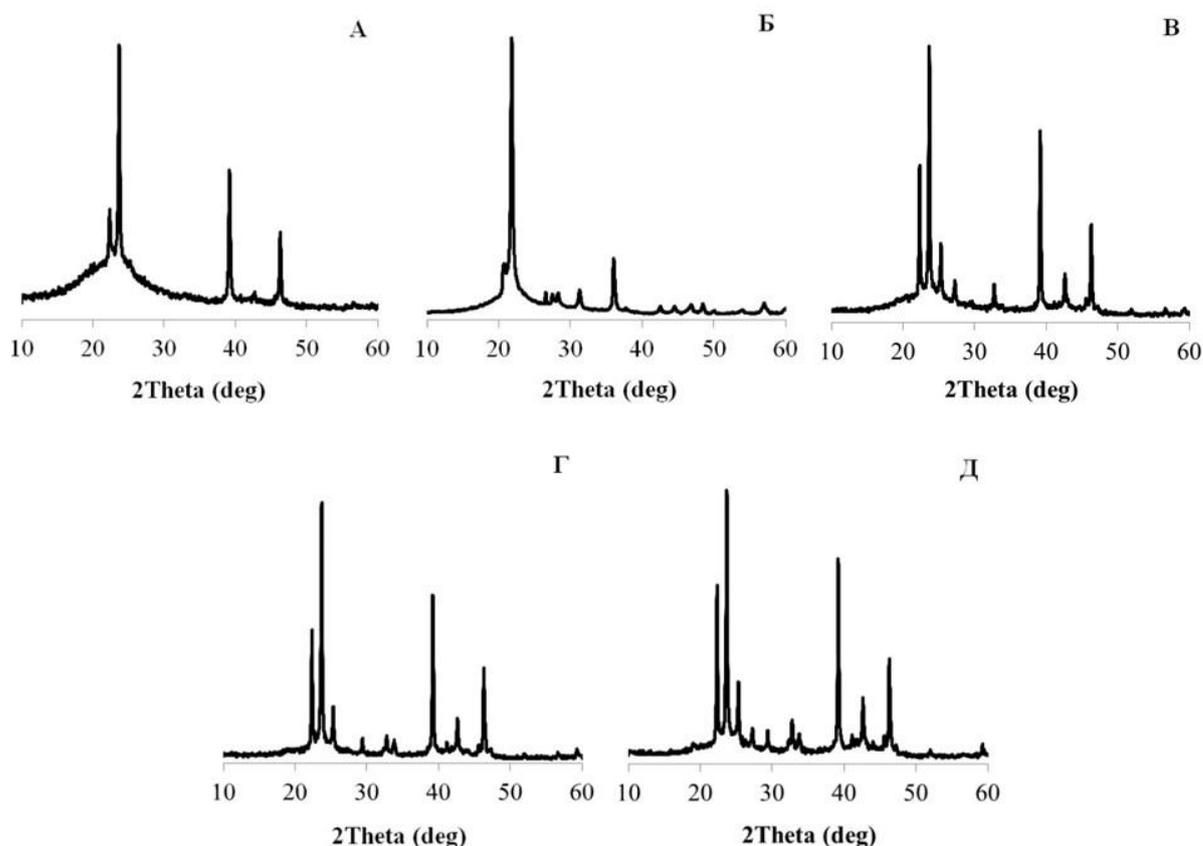


Рисунок 3.21 – Рентгенограммы образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на Aerosil 380, полученных методом «МПФ» А - [Ag]/[Si]=0,003; Б - [Ag]/[Si]=0,009; В - [Ag]/[Si]=0,020; Г - [Ag]/[Si]= 0,045; Д - [Ag]/[Si]= 0,080

Размеры кристаллитов в образцах ГПМ AgI-SiO₂, определенные методом Селякова-Шеррера, приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Размеры кристаллитов иодида серебра в составе ГПМ AgI-SiO₂ на Aerosil 380, полученных методом «МПФ»

Порошковый реагент	Размер кристаллитов, нм
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	21,12
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	28,44
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	35,18
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	44,73
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	48,16

Отмечено закономерное увеличение размера кристаллитов иодида серебра по мере повышения мольного соотношения [Ag]/[Si].

Методом низкотемпературной сорбции азота исследованы текстурные свойства гибридных порошков AgI-SiO₂ на основе пирогенного диоксида кремния Aerosil 380. Данные исследования представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Текстурно-структурные свойства ГПМ AgI-SiO₂ на Aerosil 380, полученных методом «МПФ»

Порошковый реагент	Удельная площадь поверхности, S _{ВЕТ} , м ² /г
Aerosil 380	378
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	280
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	248
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	207
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	114
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	91

Отмечено равномерное снижение величины удельной площади поверхности в зависимости от увеличения доли кристаллического иодида серебра в составе гибридного порошкового материала. Уменьшение значения S_{ВЕТ} обусловлено укрупнением агломератов пирогенного коллоидного диоксида кремния: увеличение сил взаимодействия между частичками под воздействием геометрии кристаллов иодида серебра.

Результаты СЭМ-анализа показали, что агломераты ГПМ обладают неправильной формой, кристаллы иодид серебра физически закреплены на агломератах неравномерно, что хорошо видно по ярким белым участкам (рис. 3.22). Определено, что полученные ГПМ обладают высокой полидисперсностью: размеры агломератов находятся в диапазоне от 5 до 1000 мкм.

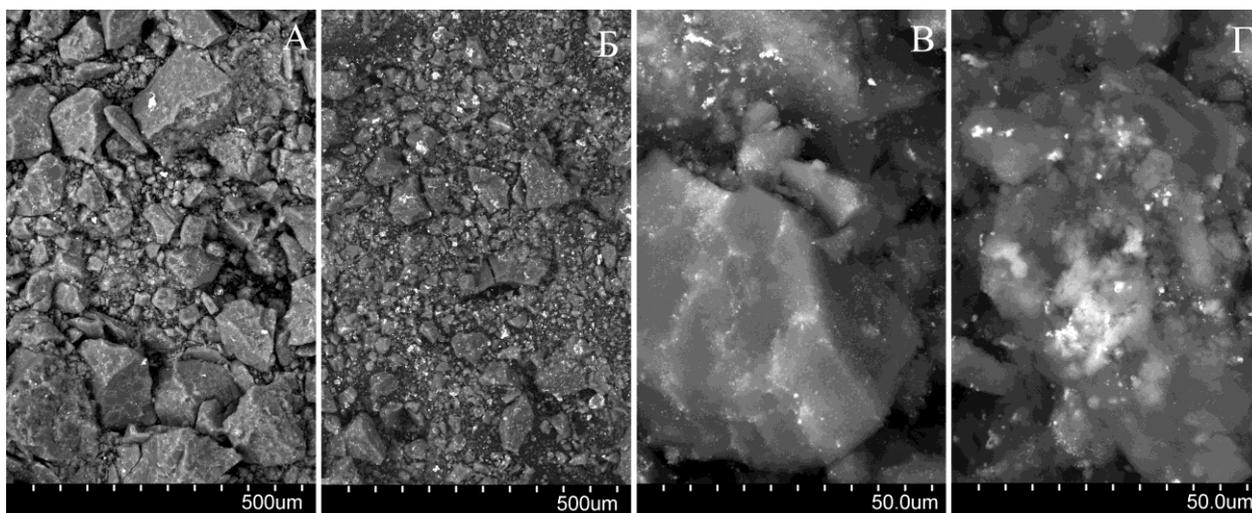


Рисунок 3.22 - СЭМ-изображения ГПМ AgI-SiO_2 на Aerosil 380, полученных методом «МПФ»: А, В - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,003$; Б, Г - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,080$

Установлено, что существующие агломераты пирогенного диоксида кремния легкоподвижные и способны к перестройке в результате механического воздействия. Результаты энергодисперсионного микроанализа (EDAX) (рис. 3.23) подтверждают указанный факт, поскольку из микрофотографий видно, что кристаллический иодид серебра распределен по поверхности инертной матрицы крайне неравномерно и существует высокая вероятность нахождения кристаллов иодида серебра и внутри агломератов Aerosil 380.

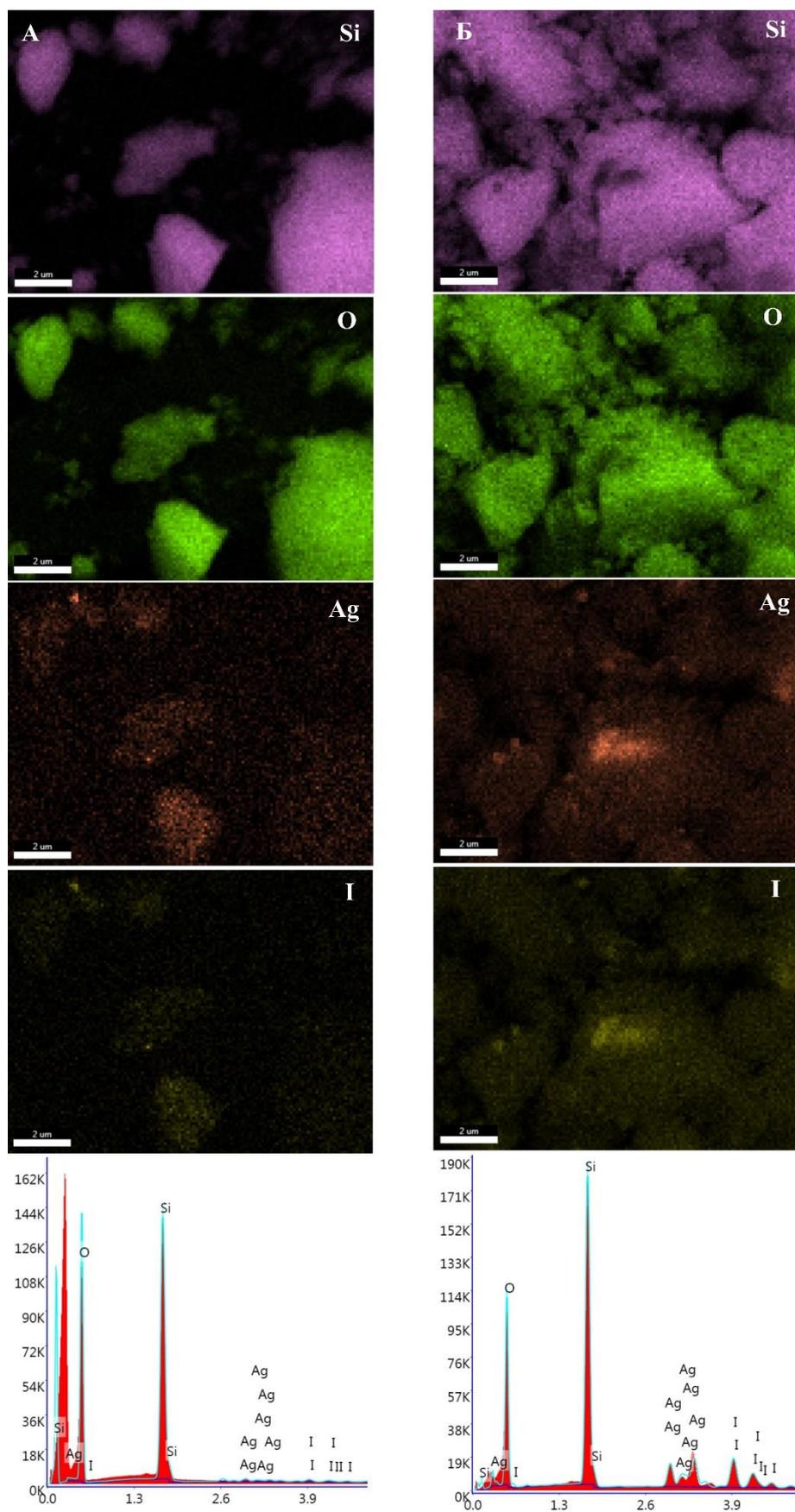


Рисунок 3.23 – Данные EDAX для ГПМ AgI-SiO₂ на Aerosil 380, полученных методом «МПФ»: А - [Ag]/[Si]= 0,003; Б - [Ag]/[Si]= 0,080

Количество иодида серебра, вошедшего в состав композитов AgI-SiO₂ на Aerosil 380, полученных методом «МПФ», оценено методом атомно-абсорбционной спектроскопии (глава 2.5). Результаты исследования (табл. 3.11) свидетельствуют о том, что более 90 % серебра (преимущественно в форме иодида серебра) переходит в состав гибридного порошкового материала.

Таблица 3.11 – Содержание серебра в составе ГПМ AgI-SiO₂ на основе Aerosil 380, полученных методом «МПФ»

Порошковый реагент	Вводимое количество Ag, мг	Количество Ag в составе ГПМ, мг
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	6,0	5,4
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	33,0	30,3
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	109,0	101,3

В ходе экспериментальных исследований методом динамического светорассеяния установлен размер первичных агломератов для ГПМ AgI-SiO₂ на Aerosil 380, полученных методом «МПФ», с различным соотношением [Ag]/[Si]. Определение данного показателя позволяет установить минимальный размер агломерата, который может быть получен при механическом воздействии в условиях окружающей среды. Результаты исследования представлены в таблице 3.12.

Таблица 3.12 – Усредненное значение размера первичного агломерата для ГПМ AgI-SiO₂ на Aerosil 380, полученных методом «МПФ»

Порошковый реагент	Средний эффективный диаметр, нм
Aerosil 380	45,09
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	737,02
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	726,04
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	723,41

Показано, что нанесение иодида серебра на поверхность пирогенного диоксида кремния приводит к закономерному значительному укрупнению первичного агломерата. Отсутствие зависимости между соотношением [Ag]/[Si] и средним эффективным диаметром первичного агломерата подтверждает тот факт, что иодид серебра не препятствует локальной пространственной перестройке частиц кремнеоксидной матрицы.

Первичная оценка реологических свойств порошкового материала может быть произведена по определению показателя текучести, который может быть рассмотрен через уплотняемость твердофазного композита (глава 2.6) (табл. 3.13).

Таблица 3.13 – Усредненное значение уплотняемости для ГПМ AgI-SiO₂ на Aerosil 380, полученных методом «МПФ»

Порошковый реагент	Уплотняемость, ед.
Aerosil 380	0,08
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	0,13
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	0,14
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	0,14
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	0,15
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	0,15

Результаты исследования уплотняемости синтезированных методом «МПФ» ГПМ AgI-SiO₂ на Aerosil 380 показали, что величина этого показателя лежит в диапазоне 0,05-0,15. Данный диапазон значений определяет текучесть по характеристике «отличная». Небольшое повышение показателя уплотняемости материала по мере роста соотношения [Ag]/[Si] связано с затруднением конфигурационных изменений агломератов пирогенного диоксида кремния из-за локализации на его поверхности кристаллов иодида серебра.

3.3. Характеристические особенности гибридных порошков AgI-SiO₂, полученных методом «Гидротермальная темплатная соконденсация» на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния

Согласно данным рентгенофазового анализа в диапазоне 10-80 ° (рис. 3.24-3.26) гибридные порошки AgI-SiO₂ с низким содержанием иодида серебра [Ag]/[Si]=0,003-0,020 являются рентгеноаморфными. Данный факт справедлив для всех образцов гибридных порошковых материалов вне зависимости от типа мезофазной мезопористой матрицы. Отмечено, что для образцов, синтезированных на матрицах MCM-41 и MCM-48 при [Ag]/[Si]=0,020, наблюдается появление на рентгенограммах рефлексов, отражающих появление кристаллических структур. Появление пиков при $2\Theta = 22-25^\circ, 33^\circ, 39^\circ, 43^\circ, 47^\circ$ соответствуют β -форме иодида серебра [209-212]. Отмечено, что формирование кристаллических форм иодида серебра инициируется при [Ag]/[Si]=0,020 для гибридных порошков на матрице MCM-48, при [Ag]/[Si]=0,045 на матрице MCM-41, при [Ag]/[Si]=0,045 на матрице SBA-15.

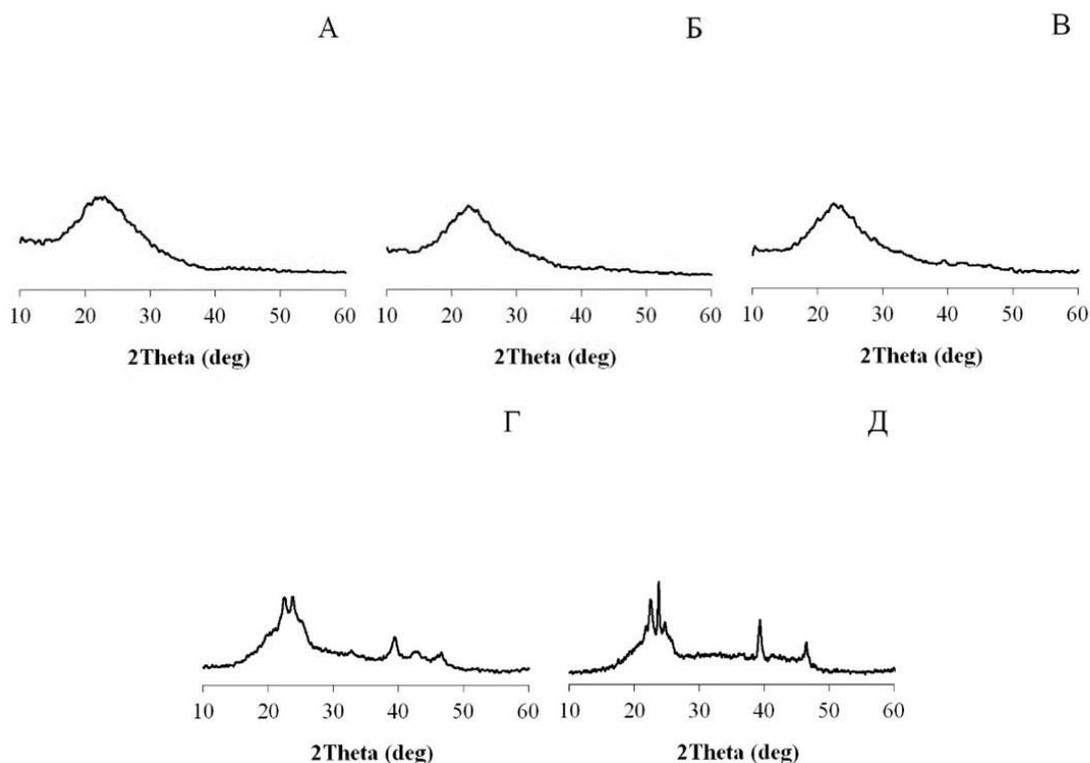


Рисунок 3.24 – Рентгенограммы образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на основе MCM-48, полученных методом «ГТС»: А - [Ag]/[Si]=0,003; Б - [Ag]/[Si]=0,009; В - [Ag]/[Si]=0,020; Г - [Ag]/[Si]=0,045; Д - [Ag]/[Si]=0,080

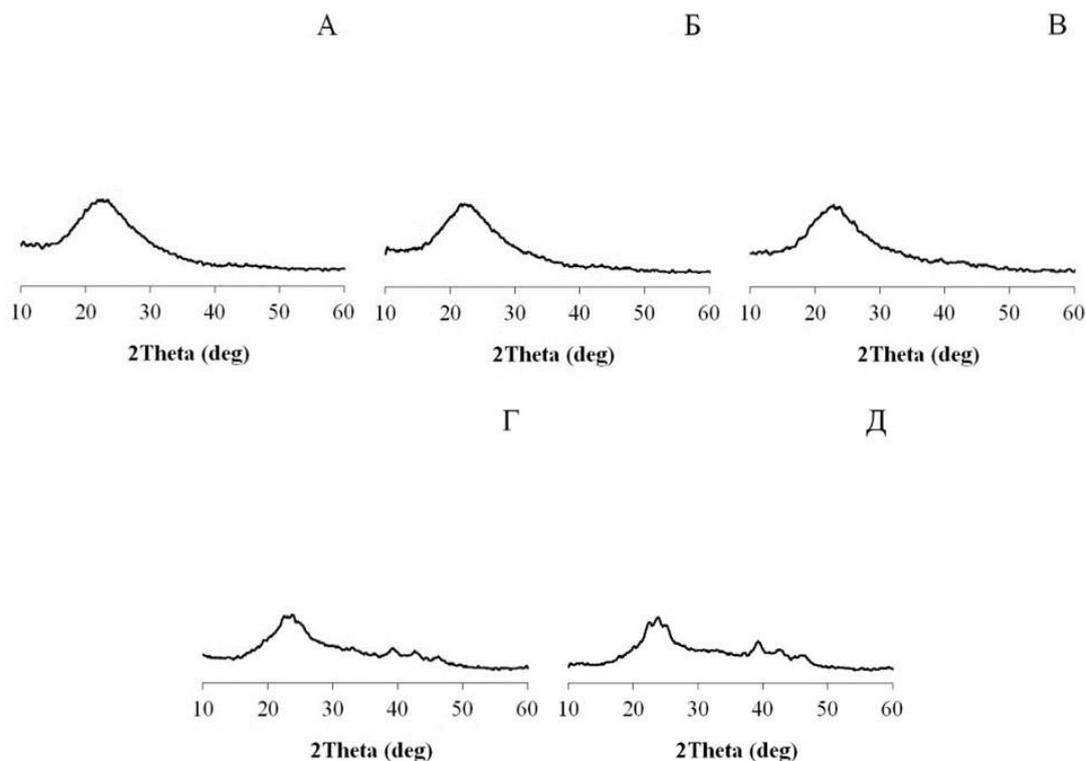


Рисунок 3.25 – Рентгенограммы образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на основе MCM-41, полученных методом «ГТС»: А - [Ag]/[Si]=0,003; Б - [Ag]/[Si]=0,009; В - [Ag]/[Si]=0,020; Г - [Ag]/[Si]=0,045; Д - [Ag]/[Si]=0,080

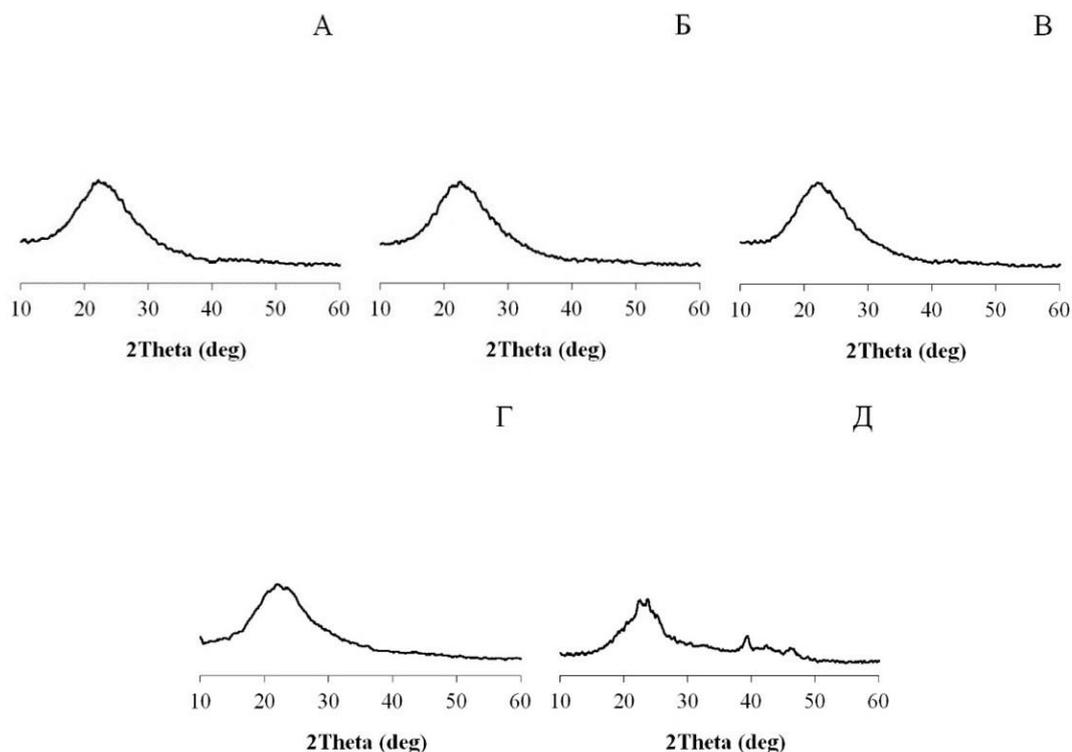


Рисунок 3.26 – Рентгенограммы образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на основе SBA-15, полученных методом «ГТС»: А - [Ag]/[Si]=0,003; Б - [Ag]/[Si]=0,009; В - [Ag]/[Si]=0,020; Г - [Ag]/[Si]=0,045; Д - [Ag]/[Si]=0,080

При синтезе гибридных порошковых материалов на инертных матрицах типа МСМ-41 и МСМ-48 и используется катионное поверхностно-активное вещество – цетилтриметиламмоний бромид. Согласно справочным данным, растворимость бромида серебра значительно меньше, чем для иодида серебра ($K_{sp} \text{AgI} = 8.31 \cdot 10^{-17}$, $K_{sp} \text{AgBr} = 5.25 \cdot 10^{-13}$). Исходя из этих представлений, формирование бромида серебра, в качестве побочного продукта, является маловероятным.

Размер кристаллитов иодида серебра в образцах порошковых материалов AgI-SiO_2 рассчитан с использованием метода Селякова-Шеррера и составляет при $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,08$: для МСМ-41 - 11,50 нм, МСМ-48 - 6,3 нм, SBA-15 - 13,71 нм.

Пространственное расположение пор в ГП AgI-SiO_2 исследовано методом малоугловой рентгеновской дифракции в диапазоне углов $1-10^\circ$ (рис. 3.27-3.29). Согласно этим дифрактограммам, во всех случаях, т.е. во всем диапазоне концентраций AgI , пространственное расположение пор в ГП соответствует пористой структуре исходной кремнеземной матрицы [213, 214].

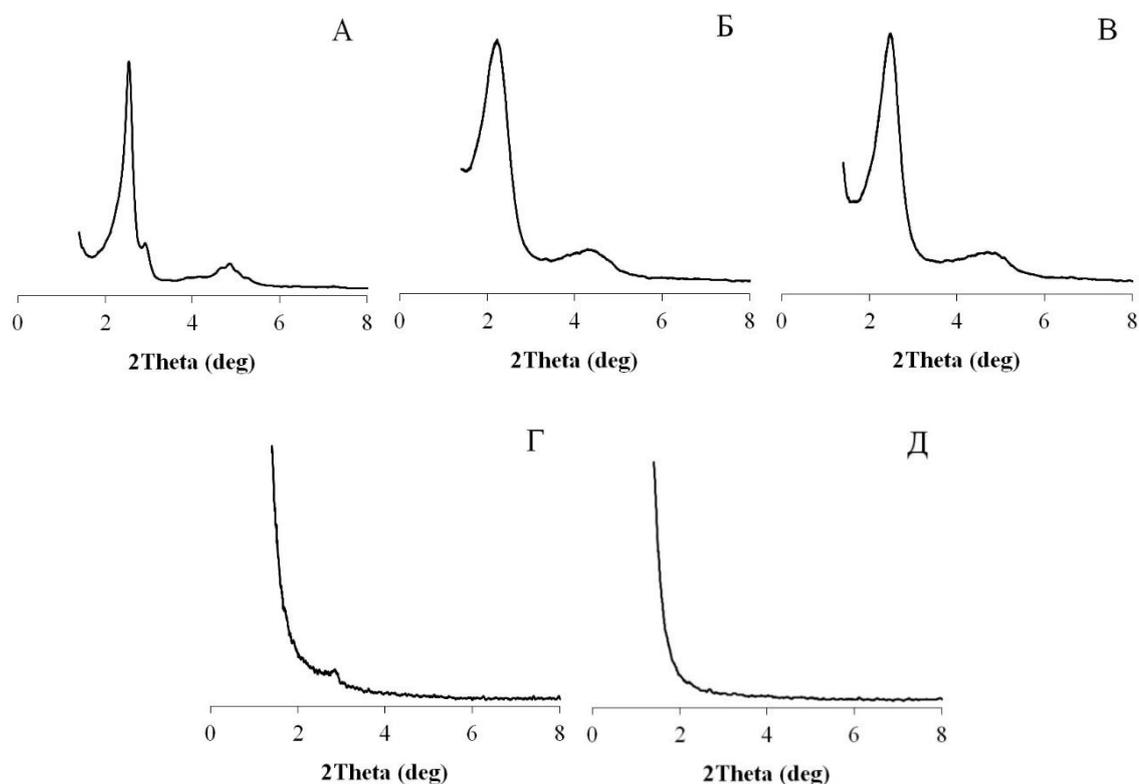


Рисунок 3.27 – Дифрактограммы в малоугловой области образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 на основе МСМ-48, полученных методом «ГТС»:

А - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,003$; Б - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,009$; В - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,020$;

Г - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,045$; Д - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,080$

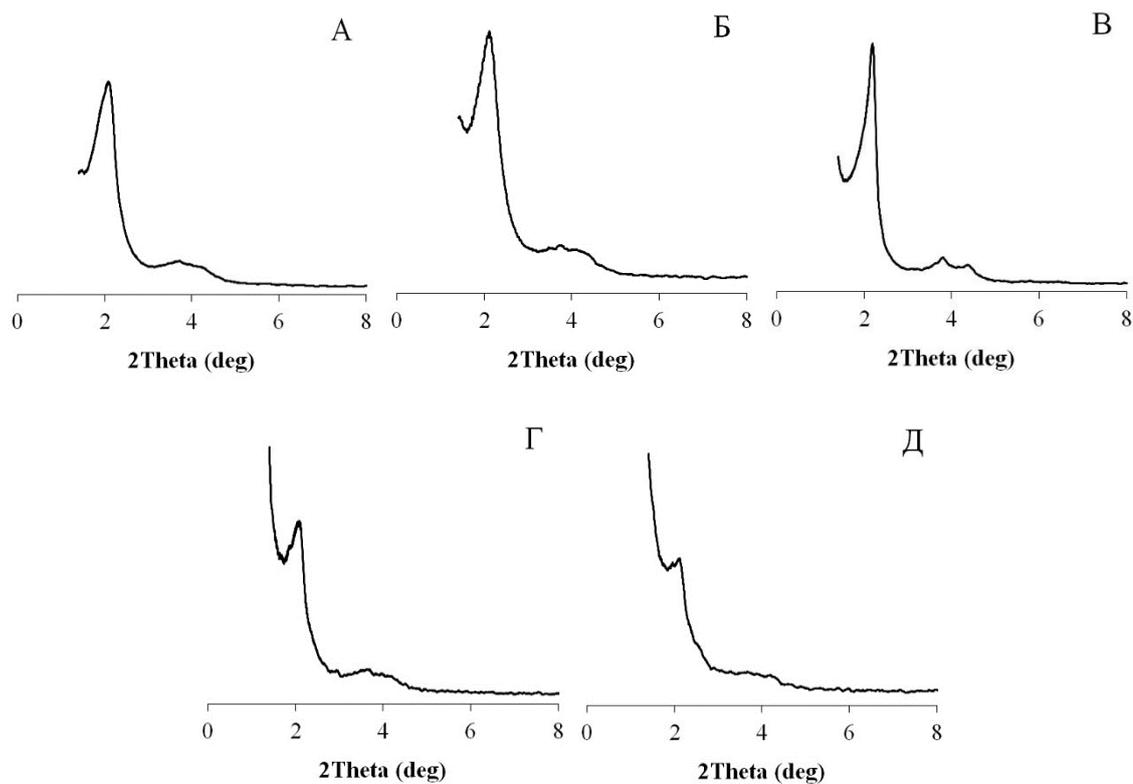


Рисунок 3.28 – Дифрактограммы в малоугловой области образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на основе MCM-41, полученных методом «ГТС»:

А - [Ag]/[Si]=0,003; Б - [Ag]/[Si]=0,009; В - [Ag]/[Si]=0,020;

Г - [Ag]/[Si]=0,045; Д - [Ag]/[Si]=0,080

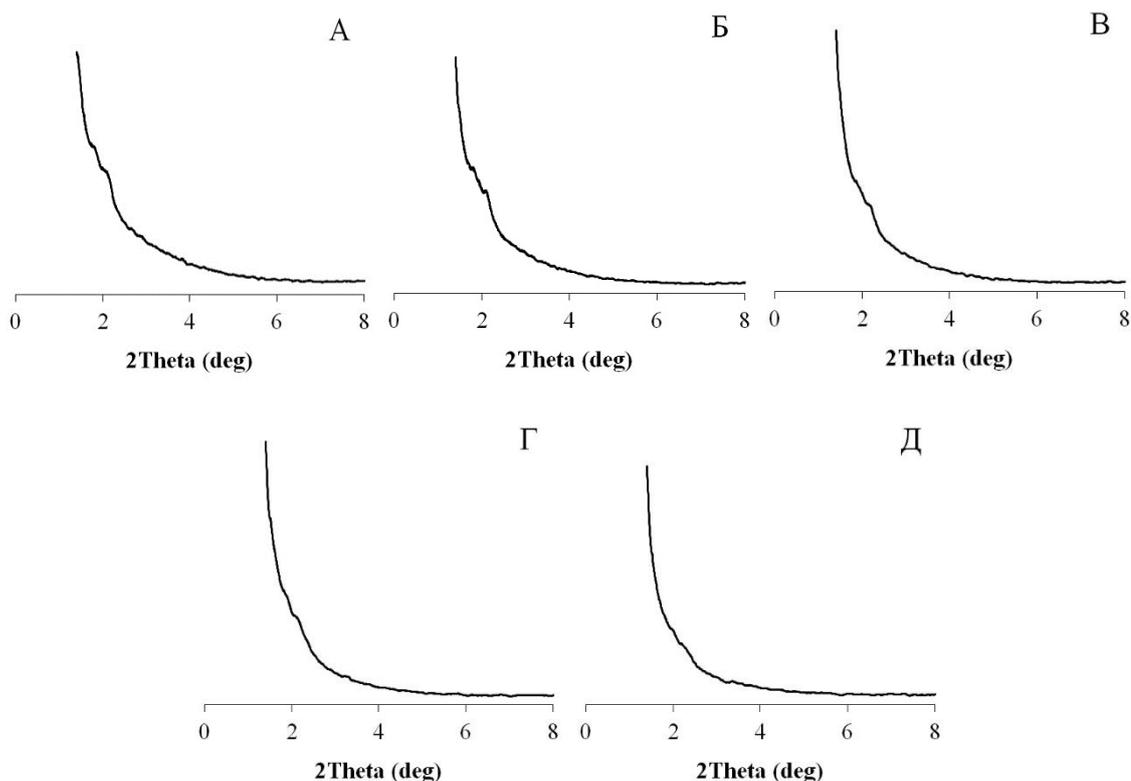


Рисунок 3.29 – Дифрактограммы в малоугловой области образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 на основе SBA-15, полученных методом «ГТС»:

А - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,003$; Б - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,009$; В - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,020$;

Г - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,045$; Д - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,080$

Например, малоугловые рефлексы (110) ($2\theta=1,8^\circ$) и (200) ($2\theta=2,1^\circ$) (рис. 3.29) соответствуют структуре SBA-15. Однако в случае образцов на основе SBA-15 с высоким содержанием иодида серебра $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,020-0,080$ интенсивность этих рефлексов значительно ниже (рис. 3.29 образцы В-Д). На дифракционных кривых образцов AgI-SiO_2 на основе MCM-41 малоугловые рефлексы (100), (110) и (200) появляются при $2\theta = 2,0, 3,7, 4,2^\circ$ соответственно. Такой вид дифракционной картины характерен для пространственной группы $P6mm$ (рис. 3.28). Пористая структура образцов на основе MCM-48 образцов при $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,020-0,080$ подтверждается набором малоугловых рефлексов (211), (220), (420), (332) при $2\theta = 2,4^\circ, 2,8^\circ, 4,1^\circ, 4,7^\circ$, характерных для пространственной группы $Ia3d$ (рис. 3.27, образцы В-Д).

Результаты исследования текстурных свойств (табл. 3.14) гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 на основе SBA-15, MCM-41 и MCM-48 показали, что для всех образцов изотерма адсорбции характеризуется капиллярной конденсацией азота (рис. 3.30-3.32). Полученные кривые сорбции являются типичными для мезопористых материалов и относятся к типу IV согласно классификации ИЮПАК [215-217].

Таблица 3.14 – Текстуальные и структурные свойства гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния, полученных методом «ГТС»

Порошковый реагент	Удельная площадь поверхности, $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Общий объем пор, см ³ /г	Размер пор, нм (десорбция)
MCM-48			
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	1501	0,86	2,6
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	1478	0,86	2,6
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	1391	0,84	2,6
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	860	0,55	2,8
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	724	0,49	2,9
MCM-41			
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	925	0,72	3,4
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	902	0,66	3,4
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	869	0,62	3,3
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	642	0,57	3,7
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	346	0,36	4,1
SBA-15			
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	623	0,67	4,0
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	574	0,65	3,9
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	537	0,60	3,9
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	467	0,51	3,7
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	234	0,33	4,0

На основе полученных данных установлено, что для образцов с наибольшим содержанием кристаллического иодида серебра удельная площадь поверхности составляет: 234 м²/г для SBA-15, 642 м²/г для MCM-41, 860 м²/г для MCM-48.

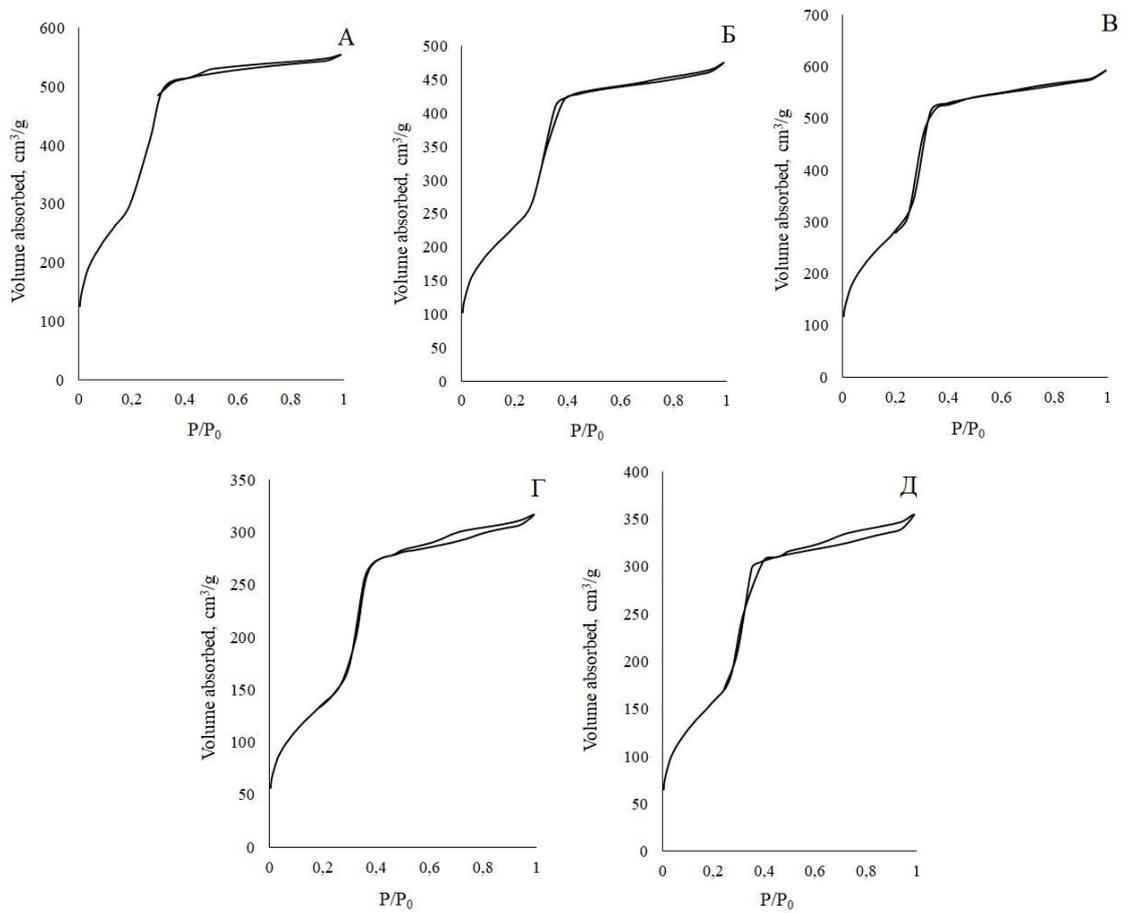


Рисунок 3.30 – Изотермы адсорбции для образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на основе MCM-48, полученных методом «ГТС»: А - [Ag]/[Si]=0,003; Б - [Ag]/[Si]=0,009; В - [Ag]/[Si]=0,020; Г - [Ag]/[Si]=0,045; Д - [Ag]/[Si]=0,080

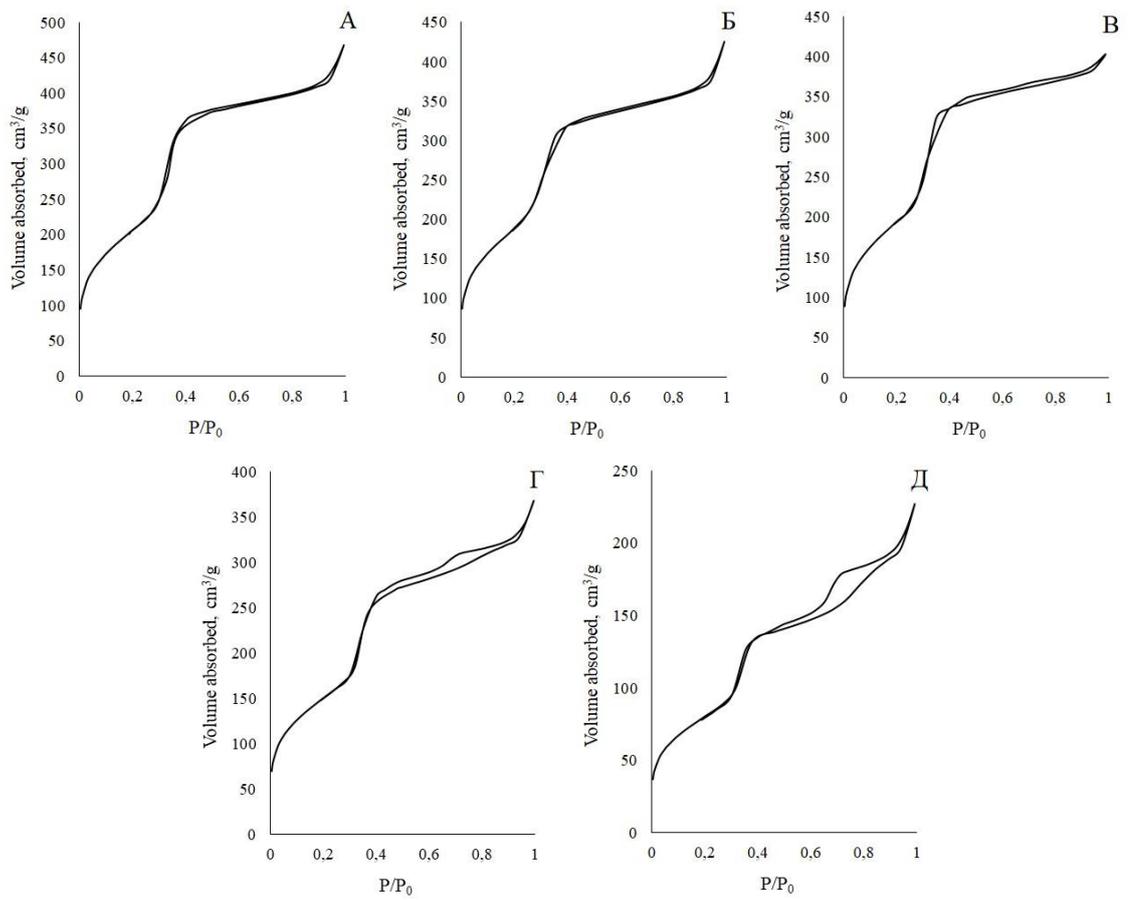


Рисунок 3.31 – Изотермы адсорбции для образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на основе MCM-41, полученных методом «ГТС»: А - [Ag]/[Si]=0,003; Б - [Ag]/[Si]=0,009; В - [Ag]/[Si]=0,020; Г - [Ag]/[Si]=0,045; Д - [Ag]/[Si]=0,080

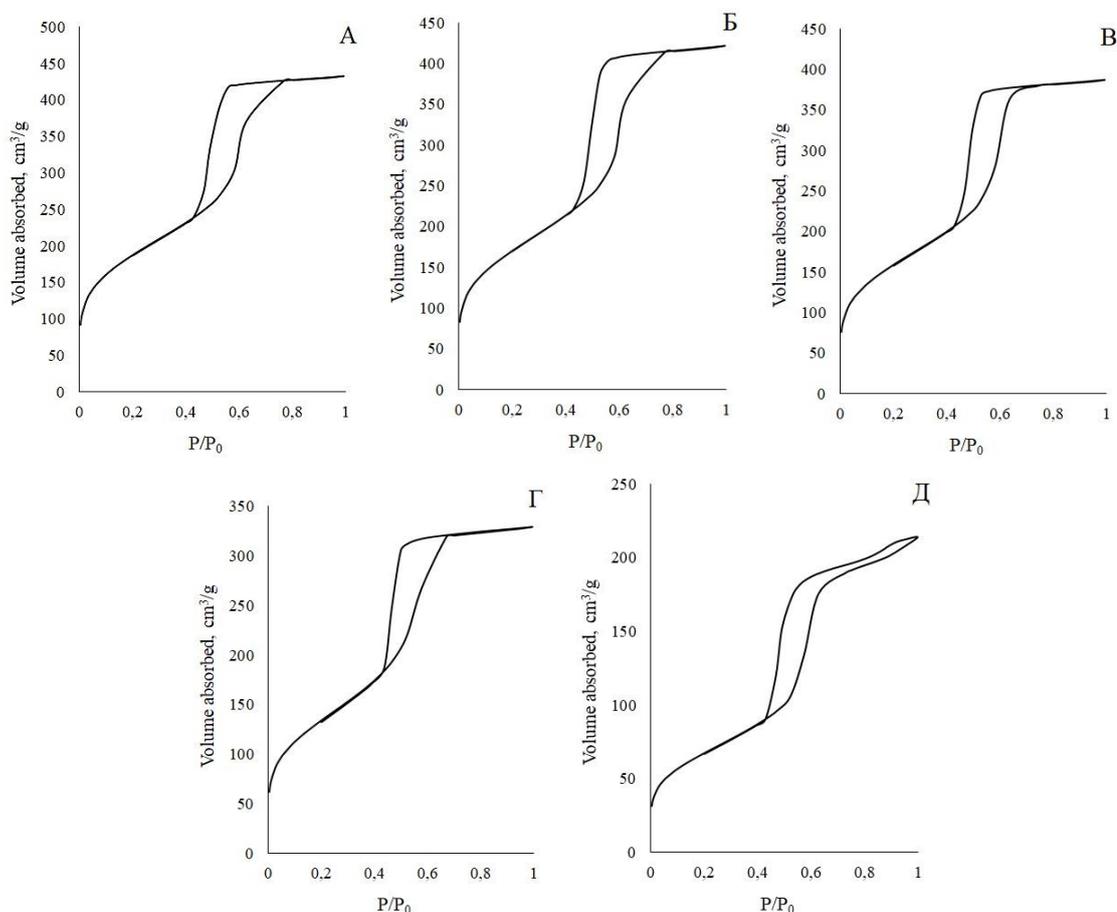


Рисунок 3.32 – Изотермы адсорбции для образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на основе SBA-15, полученных методом «ГТС»: А - [Ag]/[Si]=0,003; Б - [Ag]/[Si]=0,009; В - [Ag]/[Si]=0,020; Г - [Ag]/[Si]=0,045; Д - [Ag]/[Si]=0,080

Установлено, что для образцов AgI-SiO₂ на основе SBA-15 характерно появление гистерезиса на изотермах сорбции, относящегося к группе H1 по ИЮПАК. Для образцов порошковых материалов AgI-SiO₂ при [Ag]/[Si]=0,045 -0,080 на основе MCM-41 и MCM-48 наблюдается появление петли гистерезиса при условии P/P₀=0,45-1 (рис. 3.30-3.31). Предположено, что в полученных образцах порошков мезопоры заполнены иодидом серебра, а в микропорах происходит десорбция азота.

В результате экспериментов установлено, что заметного влияния содержания иодида серебра на средний размер пор в порошках AgI-SiO₂ в диапазоне [Ag]/[Si] от 0,003 до 0,080 не наблюдается (табл. 3.14). Распределение пор по размерам во всех образцах оказалось достаточно узким (рис.3.33-3.35). Доказано, что удельная поверхность порошков AgI-SiO₂ уменьшается обратно пропорционально содержанию иодида серебра независимо от типа расположения пор.

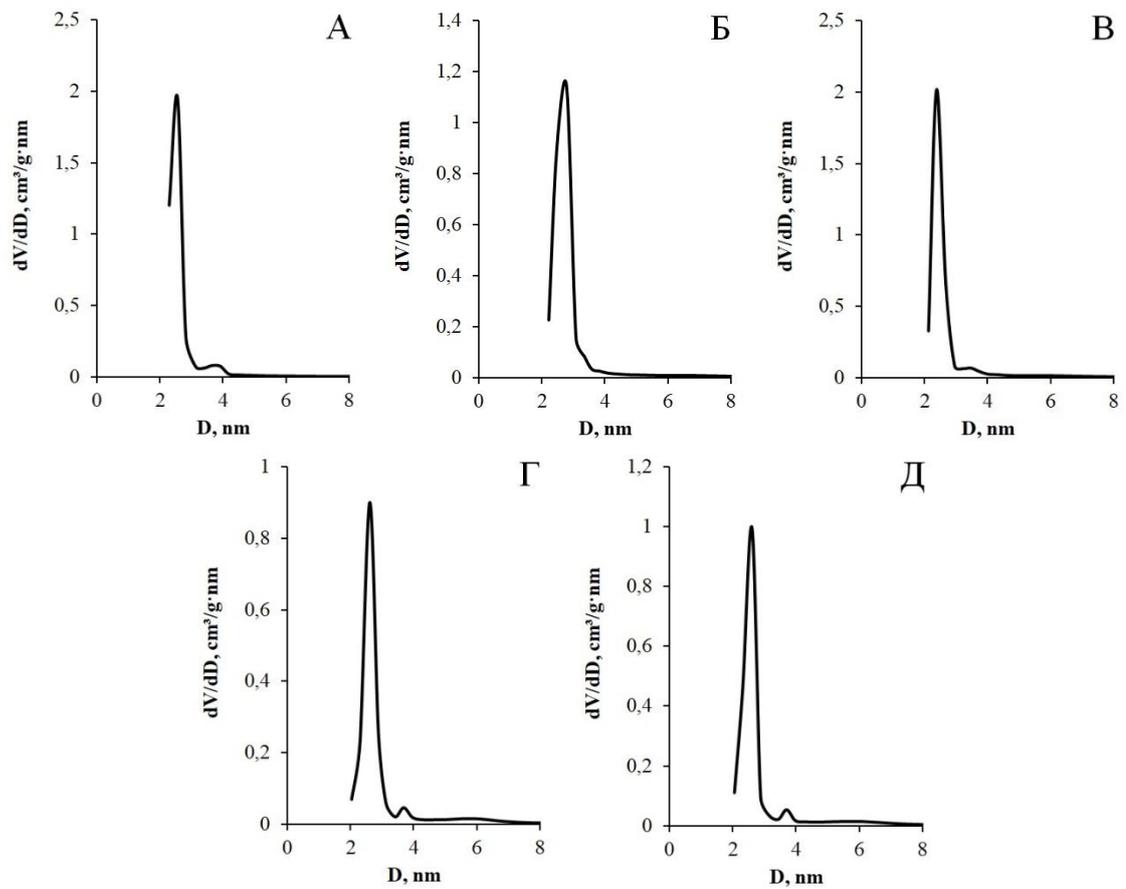


Рисунок 3.33 – Кривая распределения пор для образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на основе MCM-48, полученных методом «ГТС»:

А - [Ag]/[Si]=0,003; Б - [Ag]/[Si]=0,009; В - [Ag]/[Si]=0,020;

Г - [Ag]/[Si]=0,045; Д - [Ag]/[Si]=0,080

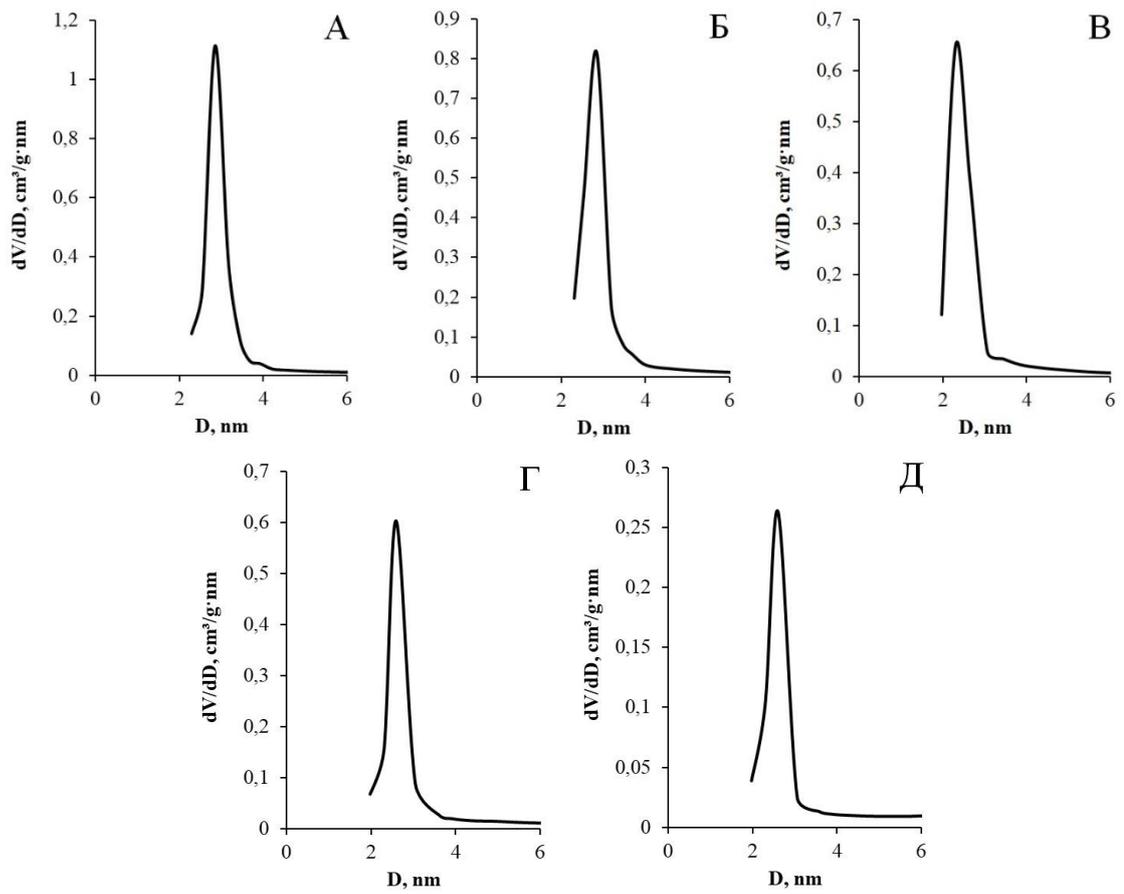


Рисунок 3.34 – Кривая распределения пор для образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на основе MCM-41, полученных методом «ГТС»:

А - $[Ag]/[Si]=0,003$; Б - $[Ag]/[Si]=0,009$; В - $[Ag]/[Si]=0,020$;

Г - $[Ag]/[Si]=0,045$; Д - $[Ag]/[Si]=0,080$

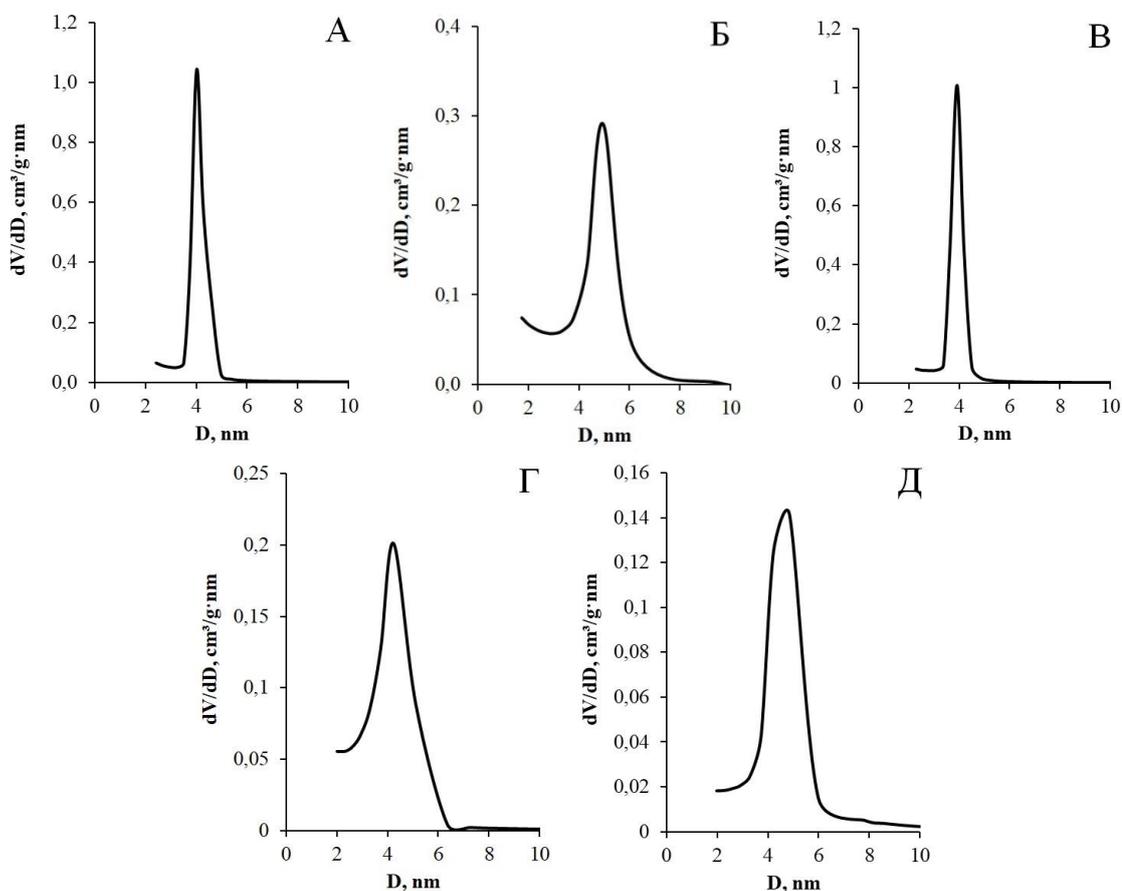


Рисунок 3.35 – Кривая распределения пор для образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на основе SBA-15, полученных методом «ГТС»: А - [Ag]/[Si]=0,003; Б - [Ag]/[Si]=0,009; В - [Ag]/[Si]=0,020; Г - [Ag]/[Si]=0,045; Д - [Ag]/[Si]=0,080

По результатам сканирующей электронной микроскопии установлено, что для гибридных порошков AgI-SiO₂ на основе SBA-15 (рис. 3.36) морфологические изменения проявляются при отношении [Ag]/[Si]=0,02. При этом наряду со сферическими частицами можно наблюдать перисто-волокнистые фрагменты, характеризующиеся рыхлоячейкой структурой. Эти фрагменты становятся более компактными в образце, приготовленном при высоком отношении [Ag]/[Si]=0,080.

В гибридных порошках AgI-SiO₂ на основе MCM-48 изменение морфологии начинается с первого образца, содержащего наименьшее количество AgI: [Ag]/[Si]=0,003. По данным СЭМ в этом образце присутствуют отдельные относительно мелкие сферические частицы, крупные шестиугольники и участки с перисто-волокнистой структурой. В этой серии образцов по мере увеличения содержания AgI наблюдается сплошная рыхлоячейкая морфология частиц. В образце при [Ag]/[Si]=0,080 эта структура становится более компактной.

Отмечено, что значительного изменения морфологии образцов AgI-SiO₂ на основе MCM-41 при введении иодида серебра не наблюдаются, даже при увеличении соотношения [Ag]/[Si].

Согласно кривым энергодисперсионного микроанализа, представленным на рисунке 3.37, распределение иодида серебра во всех образцах гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ на основе SBA-15, MCM-41 и MCM-48 является достаточно равномерным. Количественное соотношение элементов в порошковых материалах приблизительно оценено по результатам EDAX. Судя по спектрам EDAX (рис. 3.37), количественные отношения [Ag]/[Si] в образцах гибридных порошков содержание иодида серебра в основном соответствуют заявленным значениям.

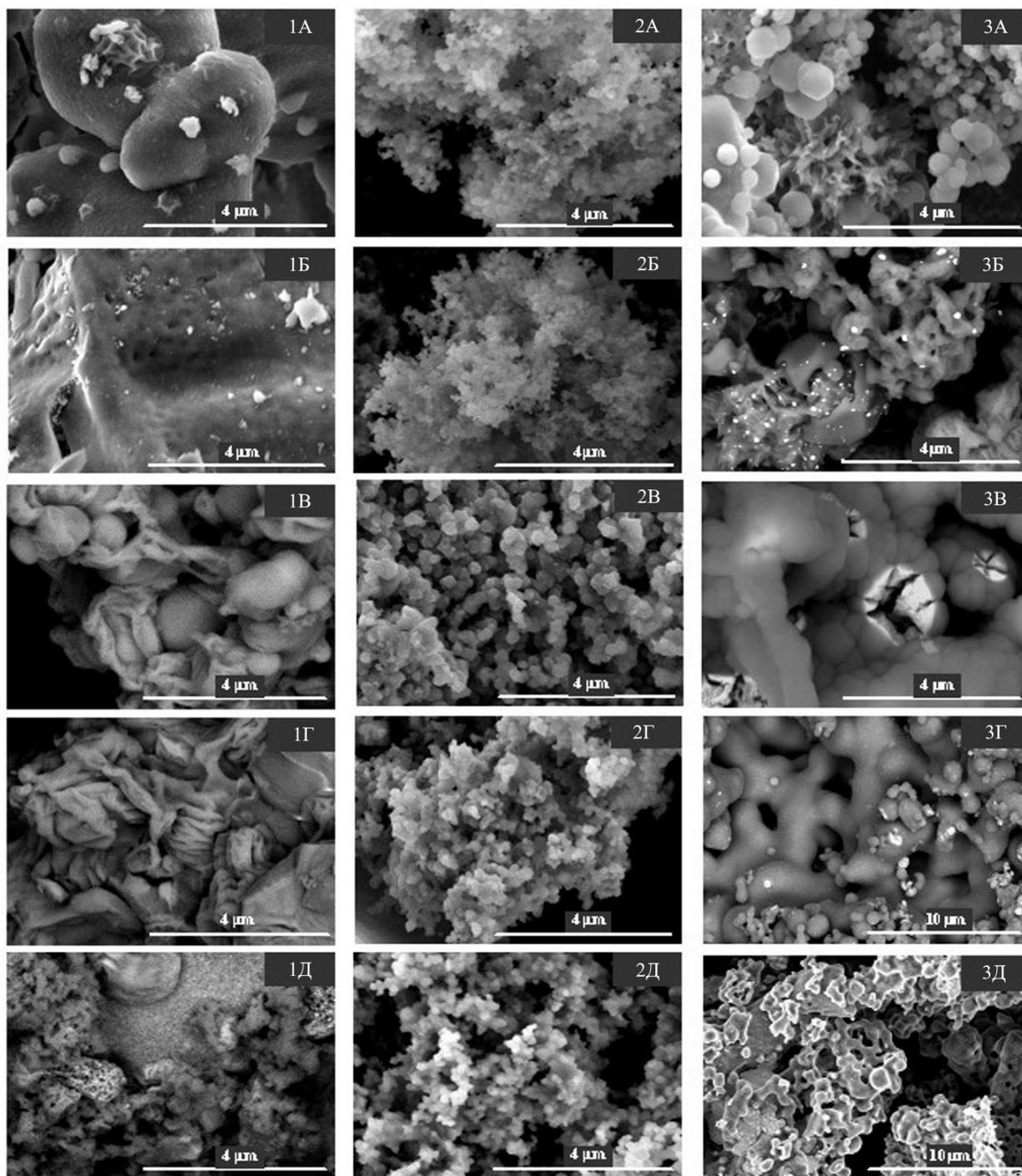


Рисунок 3.36 – СЭМ-изображения образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 на мезопористого диоксида кремния, полученных методом «ГТС»: 1 – матрица SBA-15, 2 – матрица MCM-41, 3 – матрица MCM-48; А - $[\text{Ag}]/[\text{Si}] = 0,003$; Б - $[\text{Ag}]/[\text{Si}] = 0,009$; В - $[\text{Ag}]/[\text{Si}] = 0,020$; Г - $[\text{Ag}]/[\text{Si}] = 0,045$; Д - $[\text{Ag}]/[\text{Si}] = 0,080$

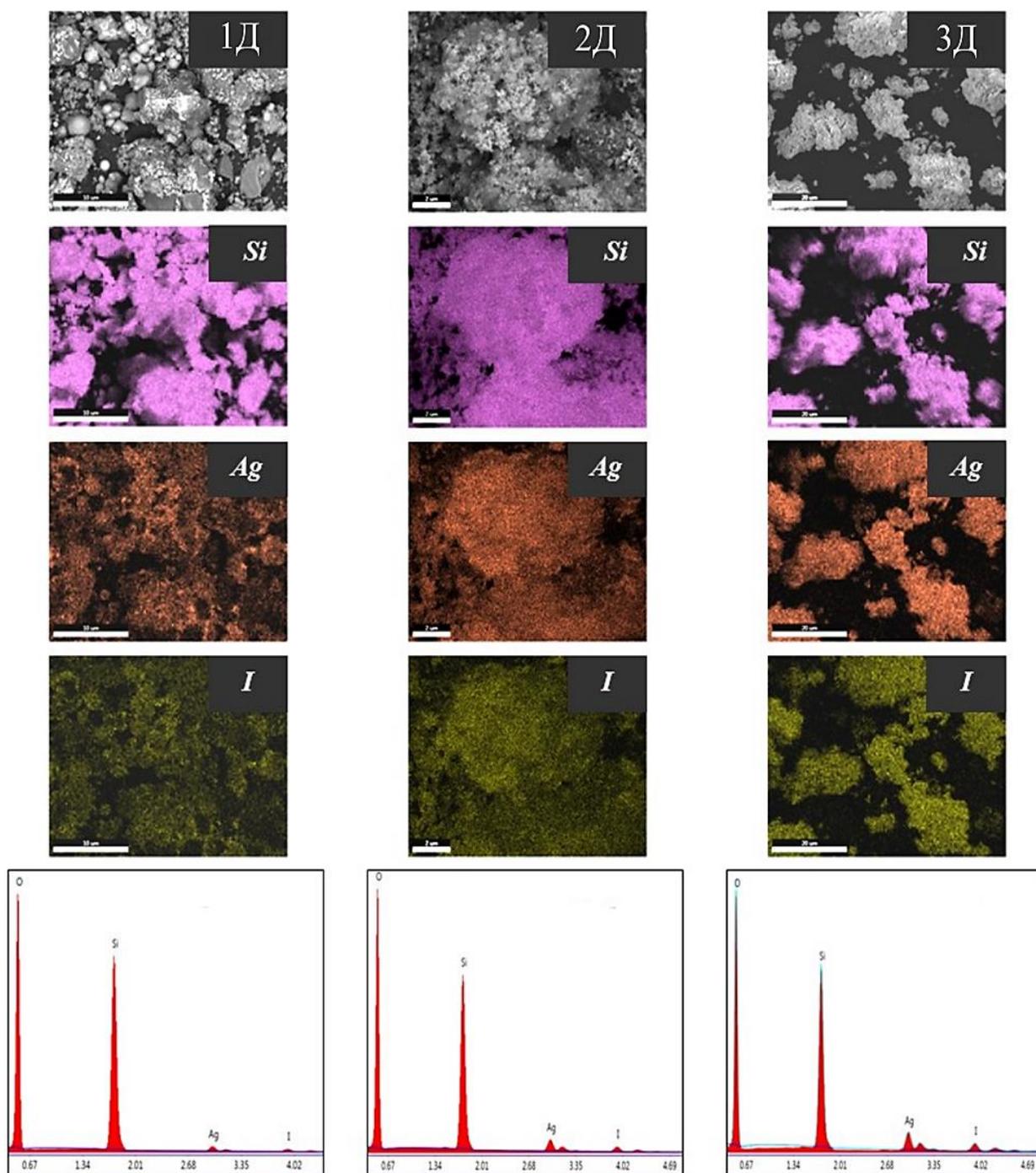


Рисунок 3.37 – Данные EDAX для образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 , полученных методом «ГТС» при $[\text{Ag}]/[\text{Si}] = 0,080$: А – SBA-15; Б – MCM-41, В – MCM-48

Определение количества серебра, вошедшего в состав гибридного порошкового материала AgI-SiO_2 произведено посредством обработки данных, полученных атомно-абсорбционной спектроскопией (глава 2.5). Результаты исследования представлены в таблице 3.15. Установлено, что количество серебра, перешедшего из коллоидного раствора на поверхность инертной матрицы, не превышает 80 %. Отмечено, что тип

матрицы не оказывает влияния на количество серебра в составе гибридного порошкового материала.

Таблица 3.15 – Содержание серебра (мг) (от расчетного количества) в составе ГПМ AgI-SiO₂ на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния, полученных методом «ГТС»

Порошковый реагент	Вводимое количество Ag, мг	Количество AgI в составе ГПМ AgI-SiO ₂ от расчётного значения, мг
MCM-48		
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	6,0	4,3
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	33,0	23,7
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	109,0	81,7
MCM-41		
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	6,0	4,2
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	33,0	23,2
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	109,0	79,8
SBA-15		
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	6,0	4,2
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	33,0	23,7
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	109,0	80,8

Оценка размера первичного агломерата (табл. 3.16) для ГПМ AgI-SiO₂ на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния, полученных методом «ГТС», при [Ag]/[Si]=0,080 (соотношение предопределяющее формирование кристаллического иодида серебра в составе композита) показала, что минимальный размер агломерата, полученный при механическом воздействии в условиях окружающей среды, составляет для MCM-48 - 50 нм, а для MCM-41 и SBA-15 - 85 нм.

Таблица 3.16 – Усредненное значение размера первичного агломерата для ГПМ AgI-SiO₂ на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния, полученных методом «ГТС»

Порошковый реагент	Средний эффективный диаметр, нм
MCM-48	
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	22,71
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	24,53
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	50,79
MCM-41	
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	57,91
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	62,89
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	85,33
SBA-15	
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	70,38
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	73,76
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	84,61

Расчет показателя уплотняемости гибридного порошкового материала позволяет оценить одно из реологических свойств синтезируемого композита - текучесть (глава 2.6) (табл. 3.17).

Таблица 3.17 – Усредненное значение уплотняемости для ГПМ AgI-SiO₂ на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния, полученных методом «ГТС»

Порошковый реагент	Уплотняемость, ед.
MCM-48	
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	0,15
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	0,16
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	0,16
MCM-41	
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	0,15
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	0,16
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	0,16
SBA-15	
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	0,15
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	0,16
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	0,17

Результаты, приведенные в таблице 3.17, свидетельствует о том, что для ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных способом «ГТС», уплотняемость и ее повышение сопоставимы с результатами для ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных способом «МПФ» на MCM-48, MCM-41 и SBA-15. Величина этого показателя лежит в диапазоне 0,12-0,16, что определяет текучесть по показателю «хорошая». Понижение текучести, т.е. изменение реологических свойств, объясняется сложной морфологией первичных частиц кремнеоксидных матриц.

3.4. Моделирование процесса покрытия частиц кремнеоксидной матрицы кристаллами иодида серебра

В основу разработки способов синтеза гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ легло представление о создании частиц типа «хозяин-гость», где роль «хозяина» выполняет кремнеоксидная матрица (Aerosil 380, MCM-48, MCM-41 и SBA-15), а иодид серебра – «гость».

Существующие модели, описывающие процессы модифицирования частиц по типу «хозяин-гость», представляют собой математические выражения, отражающие взаимосвязь между характеристическими особенностями как компонента «хозяина», так и «гостя» [154-158].

Выбранная в исследовании модель [153, 154] основана на двух следующих теоретических допущениях, позволяющих упростить вычисления:

частицы «хозяина» и «гостя» являются монодисперсными и обладают идеальной округлой формой;

используя выбранные компоненты можно добиться идеального 100 %-го монослойного покрытия частиц «хозяина» частицами «гостя».

Опираясь на выбранную модель, расчет количества массового содержания частиц «гостя» на частицах «хозяина» может быть произведен следующим образом (формула 3.1):

$$W = \frac{4C_{2D}(k_H+1)^2}{4C_{2D}(k_H+1)^2 + \frac{\rho_H k_H^3}{\rho_I}}, \quad (3.1)$$

где: C_{2D} – коэффициент, отражающий упаковку частиц на поверхности (для плотной гексагональной упаковке сфер $C_{2D} = 0,906$)

ρ_H – истинная плотность «хозяина», кг/м³;

ρ_I – истинная плотность «гостя», кг/м³;

k_H – показатель размеров частиц «хозяина» и «гостя».

$$k_H = \frac{R_H}{R_I}, \quad (3.2)$$

где: R_H – радиус частицы «хозяина», м;

R_I – радиус частицы «гостя», м.

Применительно к выбранному исследованию для гибридных порошковых материалов частица диоксида кремния должна быть рассмотрена как «хозяин», а иодид серебра (в кристаллической форме) – как «гость», поскольку во всех методах синтеза

мольное соотношение $[Ag]/[Si]$ меньше 1. Результаты расчета массового содержания частиц «гостя» на частицах «хозяина» согласно выбранной модели с учетом экспериментальных данных (глава 3.2, 3.3) представлены в таблице 3.18.

Таблица 3.18 – Результаты расчета количества массового содержания частиц «гостя» на частицах «хозяина»

Порошковый реагент	Радиус частицы диоксида кремния, нм	Радиус частицы иодида серебра, нм	Массовое содержание, %
Метод «Пастоформирование»			
Aerosil 380			
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	368,5	10,56	19,06
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	363,0	17,59	29,27
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	361,7	24,08	37,04
MCM-48			
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	100,72	8,645	44,01
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	243,39	24,08	48,14
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	563,74	27,39	47,60
MCM-41			
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	106,94	9,69	45,57
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	209,78	15,33	39,52
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	239,54	27,39	52,44
SBA-15			
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	276,86	27,39	48,12
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	308,145	16,84	32,07
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	318,09	26,24	42,89

Таблица 3.18 Продолжение

Порошковый реагент	Радиус частицы диоксида кремния, нм	Радиус частицы иодида серебра, нм	Массовое содержание, %
Метод «Гидротермальная темплатная соконденсация»			
MCM-48			
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	25,40	3,06	53,98
MCM-41			
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	42,67	5,75	57,41
SBA-15			
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	42,31	6,86	69,30

Из результатов расчета видно, что массовое количество иодида серебра на кремнеоксидных частиц составляет:

- для метода «МПФ» при [Ag]/[Si]=0,003: 19,06 % на Aerosil 380, 44,01 % на MCM-48, 45,57 % на MCM-41, 48,12 % на SBA-15.
- для метода «МПФ» при [Ag]/[Si]=0,080: 37,04 % на Aerosil 380, 47,60 % на MCM-48, 52,44 % на MCM-41, 42,89 % на SBA-15.
- для метода «ГТС» при [Ag]/[Si]=0,080: 53,98 % на MCM-48, 57,41 % на MCM-41, 69,30 % на SBA-15.

Таким образом, рассчитанные значения W для всех образцов гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ не превышают 70,00 %. Полученные данные подтверждают результаты EDAX, о достаточно равномерном распределении иодида серебра по поверхности диоксида кремния без образования сплошной оболочки. Именно отсутствие сплошной оболочки приводит к тому, что сохраняется функциональная способность инертной матрицы, что делает ее активной в отношении разрушения области перенасыщенной влагой при положительных температурах окружающей среды.

3.5. Выводы по главе

Разработанные методы основаны на формировании иодида серебра из его предшественников (нитрата серебра и иодида калия) в присутствии диоксида кремния в исходном состоянии (метод «МПФ»), либо в присутствии прекурсоров кремнеоксидной матрицы (метод «ГТС»). Для осуществления максимально возможного перехода серебра из предшественников в состав ГПМ AgI-SiO_2 проведена оптимизация процесса синтеза реакционной среды гибрида по наиболее значимым параметрам. Доказано, что для метода «МПФ» оптимальными условиями процесса являются интенсивность перемешивания – 500-600 об/мин и количество воды для приготовления реакционной среды – 15:1-20:1 (в пересчете на массу используемого диоксида кремния), а для метода «ГТС» - только интенсивность перемешивания маточного раствора – 500-600 об/мин, выдержка среды 24-48 часов при 80-120 °С.

Отмечено, что в независимости от способа синтеза существует обратно пропорциональная зависимость между величиной удельной площади поверхности, уплотняемостью и соотношением $[\text{Ag}]/[\text{Si}]$.

Установлено, что использование метода «МПФ» позволяет добиться формирования кристаллических форм иодида серебра при минимальном соотношении $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,003$. Доказано, что разработанный метод позволяет сохранить структурно-текстурные свойства (размер и объем пор), морфологию и реологические свойства (усредненный первичный размер агломератов, текучесть) исходной кремнеоксидной матрицы. Подтверждено, что более 95 % серебра из предшественников переходит в состав гибридного порошкового материала AgI-SiO_2 .

Доказано, что при использовании метода «ГТС» для создания ГПМ AgI-SiO_2 существует взаимосвязь между мольным соотношением $[\text{Ag}]/[\text{Si}]$ и фазовым состоянием иодида серебра. Отмечено, что для кремнеоксидной матрицы типа МСМ-48 точка инициации кристаллоформирования составляет $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,020$, а для МСМ-481 и SBA-15 - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,080$, ниже указанных концентраций иодид серебра присутствует в аморфном виде. Отмечено, что характеристические особенности ГПМ AgI-SiO_2 зависят не только от соотношения $[\text{Ag}]/[\text{Si}]$, но и от очередности ввода предшественников иодида серебра и кремнеоксидной матрицы, и от типа мезотемплата. Установлено, что максимальное количество серебра, которое переходит в состав ГПМ при использовании данного метода, составляет не менее 70 %.

Используемая расчетная модель «Гость-хозяин» позволяет спрогнозировать полноту распределения иодида серебра по поверхности кремнеоксидной матрицы. Результаты расчета согласуются с результатами энергодисперсионного микроанализа.

4. ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГИБРИДНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ AgI-SiO₂

Наиболее важными техническими свойствами порошковых материалов, применяемых для борьбы с низкими облаками и туманами, являются следующие показатели: степень сыпучести, распыляемость, слеживаемость, влагопоглощение, эффективность воздействия на атмосферные явления. Определение данных технических характеристик позволили определить потенциал применения синтезированных реагентов в реальных условиях, т.е. оценить условия хранения и транспортировки. Применительно к технологиям управления климатическими явлениями преимущества в использовании будут иметь легко сыпучие и легко распыляемые твердофазные реагенты, обладающие низкой слеживаемостью и способностью впитывать влагу при хранении.

Степень сыпучести – это показатель, определяемый формой частиц и их дисперсностью, гранулометрическим составом и остаточной влажностью. Данный показатель может быть оценен по результатам определения времени истечения материала и угла естественного откоса, образуемого им с плоскостью. Сыпучесть определяется временем, в течение которого через отверстие определенного диаметра протекает определенная масса вещества. Угол естественного откоса определяется как трехмерный угол, образуемый пирамидкой порошка, насыпаемого на горизонтальную поверхность.

Распыляемость определяется силами сцепления между частицами, дисперсностью, влажностью состава, и не зависит от плотности порошкового материала. Распыляемость характеризует способность порошка распределяться в объеме пространства при его внесении путем воздушного воздействия. Косвенным показателем распыляемости является показатель «объемная масса» [198, 199].

Слеживаемость – это свойство порошкового материала, заключающееся в слипании отдельных частиц порошкового материала в большие конгломераты или в сплошной массив в течение времени, вследствие чего происходит снижение подвижности частиц материала. Степень слеживаемости порошка может быть оценена по отсутствию комков на сите при просеивании материала, подвергнутого увлажнению.

Влагопоглощение характеризует способность материала адсорбировать и удерживать влагу из окружающей среды. Данный показатель отражает отношение массы материала, полностью насыщенного влагой, к его массе в сухом состоянии.

Эффективность воздействия на атмосферные явления проявляется в активном изменении фазовой и коллоидной устойчивости области, перенасыщенной влагой, и с последующим инициированием нисходящих движений. Данные агрегатные и

дисперсионные изменения частиц воды обуславливаются процессами адсорбции, капиллярной конденсации и ядрообразования. На практике эффективность реагента оценивается по результатам разрушения теплого/переохлажденного тумана, созданного в замкнутом пространстве при определенной температуре, при распылении испытуемого вещества в объеме перенасыщенной влагой области.

Оценка качества синтезированных гибридных порошковых материалов проведена при сравнении технических свойств новых реагентов по сравнению с традиционными веществами, используемыми для борьбы с облаками и туманами. В качестве объектов сравнения выбраны: цемент (марка М-100: размер частиц – 0,6-1,1 мм), хлорид кальция (кальцинированный по ГОСТ 450-77 «Кальций хлористый технический. Технические условия» (изм. 1-3): размер частиц – 0,2-0,8 мм)), иодид серебра (ТУ 6-09-02-405-2004: размер частиц – до 750 нм)

4.1. Технические характеристики гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂, полученных методом «Пастоформирование»

4.1.1. Технические характеристики гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂, полученных методом «Пастоформирование» на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния

Исследование степени сыпучести гибридных порошковых материалов, синтезированных по методу «МПФ» на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния различных типов показало, что время истечения для всех образцов составляет менее 5,0 с и уменьшается в ряду SBA-15, MCM-41 и MCM-48. Данное явление может быть объяснено различием в степени выраженности контакта между частицами (силы когезии), что подтверждается результатами исследования реологических свойств синтезированных реагентов (глава 3.2.1). Подобное поведение является также следствием самой природы инертной матрицы: способностью мезопористого диоксида кремния различных типов образовывать пространственные агломераты. Из литературных данных известно [175-177, 184], что частицы MCM-41 и SBA-15 образуют 2D структуру, в то время как частицы MCM-48 – 3D. Данные таблицы 4.1 свидетельствуют о том, что гибридные порошковые материалы AgI-SiO₂ обладают меньшим временем истечения чем традиционные реагенты (табл.4.2), а, следовательно, и лучшей сыпучестью.

Таблица 4.1 – Усредненное время истечения для ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «МПФ» на мезофазном мезопористом диоксиде кремния

Порошковый реагент	Время истечения, с
MCM-41	4,6
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	4,4
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	4,4
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	4,4
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	4,3
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	4,3
MCM-48	4,8
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	4,5
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	4,5
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	4,4
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	4,5
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	4,4

Таблица 4.1. Продолжение

Порошковый реагент	Время истечения, с
SBA-15	4,6
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	4,3
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	4,2
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	4,1
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	4,1
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	4,0

Таблица 4.2 – Усредненное время истечения для традиционных твердофазных реагентов

Порошковый реагент	Время истечения, с
Цемент М-100	5,7
Хлорид кальция	7,4
Иодид серебра	5,0

Исследование сыпучести порошкового материала по величине угла естественного откоса показало, что текучесть всех синтезированных гибридных порошков AgI-SiO₂ определяется как «очень хорошая», поскольку величина угла лежит в диапазоне значений 25-30 °. Результаты, представленные в таблице 4.3, подтверждают, что образцы новых реагентов на инертной матрице МСМ-48 образуют меньший угол с поверхностью при высыпании, чем SBA-15 и МСМ-41. Это происходит потому, что силы контакта (предположительно, электростатические), возникающие между частицами-агломератами МСМ-41, превосходят подобные, возникающие между частицами-агломератами SBA-15 и МСМ-48 [151-156, 175-177, 184]. Данное явление не противоречит результатам измерения степени сыпучести по времени истечения, а еще раз подтверждает тот факт, что силы взаимодействия между частицами-агломератами инертной матрицы играют определяющую роль при проявлении эксплуатационных свойств.

Таблица 4.3 – Усредненное значение угла естественного откоса для ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «МПФ» на мезофазном мезопористом диоксиде кремния

Порошковый реагент	Угол естественного откоса α , °
MCM-41	27,3
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	27,7
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	27,9
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	28,2
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	28,3
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	28,5
MCM-48	24,6
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	24,8
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	24,8
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	24,9
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	25,2
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	25,2
SBA-15	26,7
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	26,9
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	27,1
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	27,4
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	27,6
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	27,7

Таблица 4.4 – Усредненное значение угла естественного откоса для традиционных твердофазных реагентов

Порошковый реагент	Угол естественного откоса α , °
Цемент М-100	28,6
Хлорид кальция	29,3
Иодид серебра	27,6

Как и в случае с использованием пирогенного диоксида кремния в качестве инертной матрицы при синтезе ГПМ AgI-SiO₂ методом «МПФ» в реагентах на основе MCM-41, MCM-48 и SBA-15 отмечено небольшое увеличение значения угла естественного откоса при увеличении соотношения [Ag]/[Si]. Наблюдаемое явление связано с непосредственным утяжелением частиц-агломератов, а также изменением морфологии, вследствие локализации кристаллитов иодида серебра на поверхности мезопористого диоксида кремния (глава 3.2.1).

Исследование способности синтезированных гибридных порошковых материалов к распылению в объеме воздушной массы показало, что синтезированные реагенты могут легко распределяются в пространстве вследствие их малой объемной массы (табл. 4.5).

Таблица 4.5 – Усредненное значение объемной массы для ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «МПФ» на мезофазном мезопористом диоксиде кремния

Порошковый реагент	Объемная масса, г/см ³
MCM-41	0,063
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	0,078
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	0,096
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	0,114
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	0,129
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	0,141
MCM-48	0,054
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	0,072
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	0,093
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	0,108
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	0,122
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	0,136
SBA-15	0,086
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	0,099
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	0,108
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	0,115
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	0,139
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	0,157

Примечание: Распыляемость порошкового материала понижается по мере увеличения показателя объемной массы

Таблица 4.6 – Усредненное значение объемной массы для традиционных твердофазных реагентов

Порошковый реагент	Объемная масса, г/см ³
Цемент М-100	1,253
Хлорид кальция	1,952
Иодид серебра	4,987

В ходе экспериментов установлено, что развитость поверхности мезопористых диоксидов кремния увеличивается в ряду SBA-15, MCM-41 и MCM-48, что при исследовании распыляемости отражается в уменьшении величины объемной массы (глава

3.2.1). Определено, что увеличение количества иодида серебра, входящего в состав ГПМ, приводит к росту показателя объемной массы. Отмечено, что распыляемость гибридных порошков AgI-SiO₂ значительно лучше распыляемости традиционных реагентов: цемента М-100 – 8-18 раз, хлорида кальция – 14-29, иодида серебра в 34-73 раз (табл. 4.6).

Определение среднего размера агломератов, формирующихся при распылении образца порошка струей суховоздушного потока, показало (табл. 4.7), что размер агломерата исходной матрицы увеличивается в ряду МСМ-48, SBA-15 и МСМ-41.

Таблица 4.7 – Средний размер агломератов для ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «МПФ» на мезофазном мезопористом диоксиде кремния

Порошковый реагент	Средний размер агломератов, мкм
МСМ-41	31,9
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	51,9
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	52,6
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	54,3
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	55,1
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	56,8
МСМ-48	25,4
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	9,7
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	9,4
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	9,2
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	8,4
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	7,8
SBA-15	30,6
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	6,2
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	6,1
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	6,0
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	5,8
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	5,9

Таблица 4.8 – Средний размер агломератов для традиционных твердофазных реагентов

Порошковый реагент	Средний размер агломератов, мкм
Цемент М-100	58,9
Хлорид кальция	79,6
Иодид серебра	23,6

Отмечено появление крупных агломератов для МСМ-41 и их последующее укрупнение по мере роста соотношения [Ag]/[Si], в то время как для образцов,

синтезированных по методу «МПФ» 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 [151-156]. Таким образом, поведение и склонность к агломерированию ГПМ AgI-SiO₂ определяется природой исходной инертной матрицы [175-177, 184]. Сравнительный анализ показал, что размеры агломератов, синтезированных ГПМ примерно сопоставимы с размерами традиционных реагентов (табл. 4.8).

По результатам исследования влагопоглощения в статических условиях (глава 2.9) (табл. 4.9) установлено: наибольший набор влаги характерен для ГПМ, синтезированный на инертной матрице MCM-48, меньший – для MCM-41 и SBA-15. Для рассматриваемых реагентов AgI-SiO₂ отмечено повышение влагосодержания от 3,4 мас. % (в сухом состоянии) до 28,4 мас. % (для MCM-48), от 3,2 мас. % до 27,7 мас. % (для MCM-41) и от 3,1 мас. % до 27,3 мас. % (для SBA-15).

Таблица 4.9 – Влагопоглощение (мас. %) в статических условиях для ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «МПФ» на мезофазном мезопористом диоксиде кремния

Образец порошка \ Время, сут.	0	0,25	0,5	1,0	10,0	30,0
MCM-41	3,2	5,8	12,1	16,4	25,2	28,7
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	3,1	5,8	11,9	16,1	24,9	27,7
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	3,1	5,4	11,3	15,7	24,2	27,6
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	3,0	5,3	10,8	15,3	23,7	27,5
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	3,0	5,2	10,4	14,8	23,1	27,1
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	3,0	5,1	10,0	14,6	22,9	26,9
MCM-41	3,4	5,0	10,3	14,3	23,2	29,3
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	3,3	4,8	10,0	13,7	22,3	28,4
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	3,2	4,8	9,7	13,3	22,1	28,1
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	3,1	4,6	9,6	13,0	21,6	27,6
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	3,0	4,3	9,5	12,8	21,2	27,3
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	3,0	4,2	9,5	12,7	20,8	27,1
SBA-15	3,1	6,7	14,7	26,3	27,7	28,0
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	3,0	6,3	14,5	26,1	27,1	27,3
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	3,0	6,1	13,7	25,8	26,8	27,0
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	3,0	5,8	13,4	25,2	26,5	26,8
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	3,0	5,6	12,9	24,7	26,1	26,3
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	3,0	5,4	12,7	24,6	25,7	25,9

Таблица 4.10 – Влагопоглощение (мас. %) в статических условиях для традиционных твердофазных реагентов

Образец порошка	Время, сут.					
	0	0,25	0,5	1,0	10,0	30,0
Цемент М-100	5,9	7,5	17,5	29,6	39,8	47,4
Хлорид кальция	28,0	59,5	59,5	189,0	278,0	336,1
Иодид серебра	2,3	2,5	2,5	2,8	2,9	3,0

Установлено, что интенсивность (количество влаги и скорость сорбции) влагопоглощения определяются типом инертной матрицы (табл. 4.9) и зависят от структурно-текстурных характеристик мезопористого диоксида кремния. Отмечено, что влагопоглощение синтезированных реагентов по сравнению с цементной смесью меньше в 2 раза (табл. 4.10).

Установлено, что синтезированные на мезопористом диоксиде кремния различного типа ГПМ AgI-SiO_2 не слеживаются при изменении влажности среды. Отмечено небольшое уплотнение порошкового материала при хранении вследствие перемещения и деформации крупных агломератов.

Оценка эффективности порошковых реагентов в отношении деструкции тумана при различных температурах осуществлена в динамическом режиме (глава 2.10). Результаты исследования представлены на рисунках 4.1-4.8.

Увеличение значения аналитического сигнала объясняется появлением в объеме камеры взвешенных твердофазных частиц.

Установлено, что при отрицательных температурах цемент М-100 и хлорид кальция неактивны при разрушении тумана (рис. 4.1). Наилучшая активность при температуре $-5\text{ }^\circ\text{C}$ проявляется иодида серебра. Доказано, что иодид серебра эффективен в отношении разрушения данного типа тумана, его действие проявляется, начиная с 50 с, и позволяет снизить плотность частиц воды в воздухе примерно на 20 % в течение 90 с.

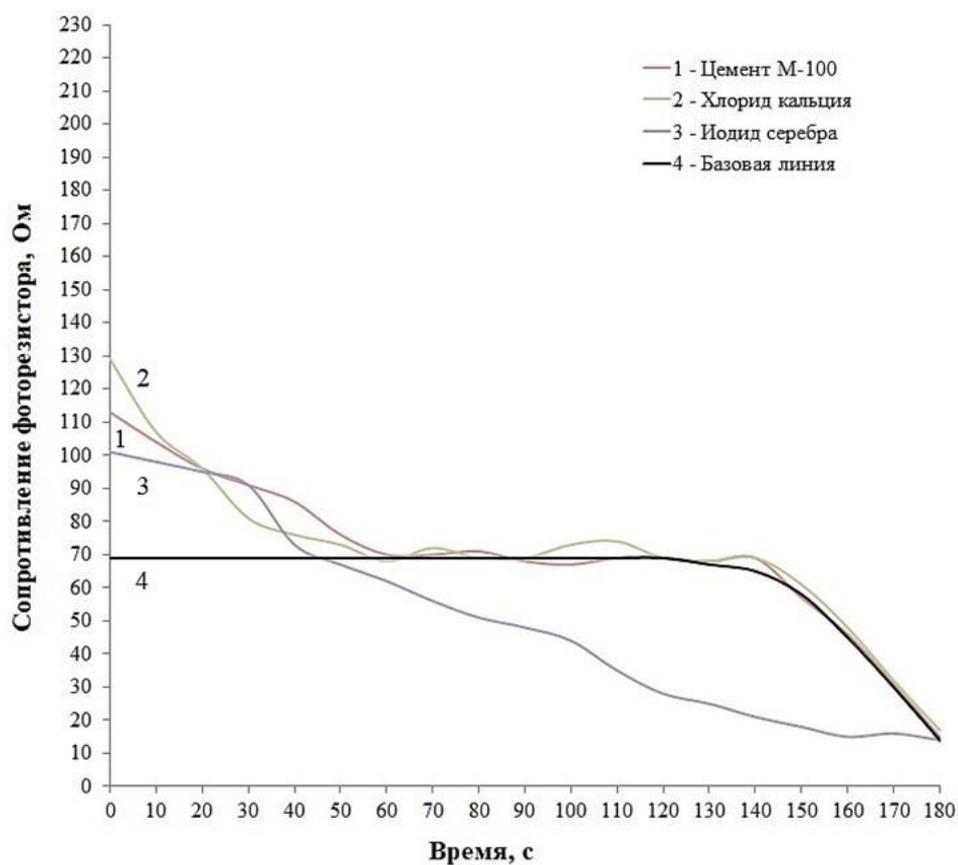


Рисунок 4.1 – Динамика разрушения перенасыщенной влагой области при температуре минус 5 °С при использовании традиционных реагентов

На основании полученных результатов установлено, что гибридные порошковые материалы ГПМ AgI-SiO_2 , синтезированные с использованием мезофазного мезопористого диоксида кремния различного типа, обладают более выраженной активностью в отношении деструкции теплых и переохлажденных тумана по сравнению с традиционными реагентами: иодидом серебра (при минус 5 °С) (рис. 4.1, 4.2-4.4), цементом и хлоридом кальция (при температуре плюс 5°С) (рис. 4.5, 4.6-4.8).

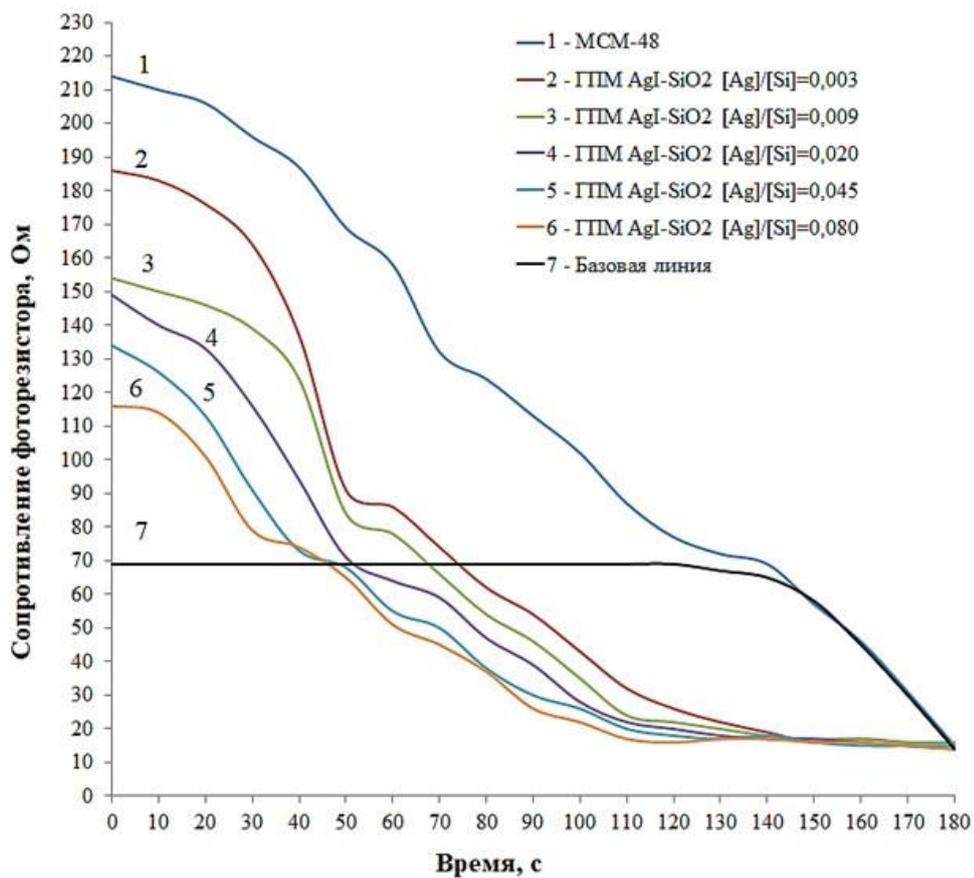


Рисунок 4.2 – Динамика разрушения перенасыщенной влагой области при температуре минус 5 °С при использовании ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «МПФ» на MCM-48

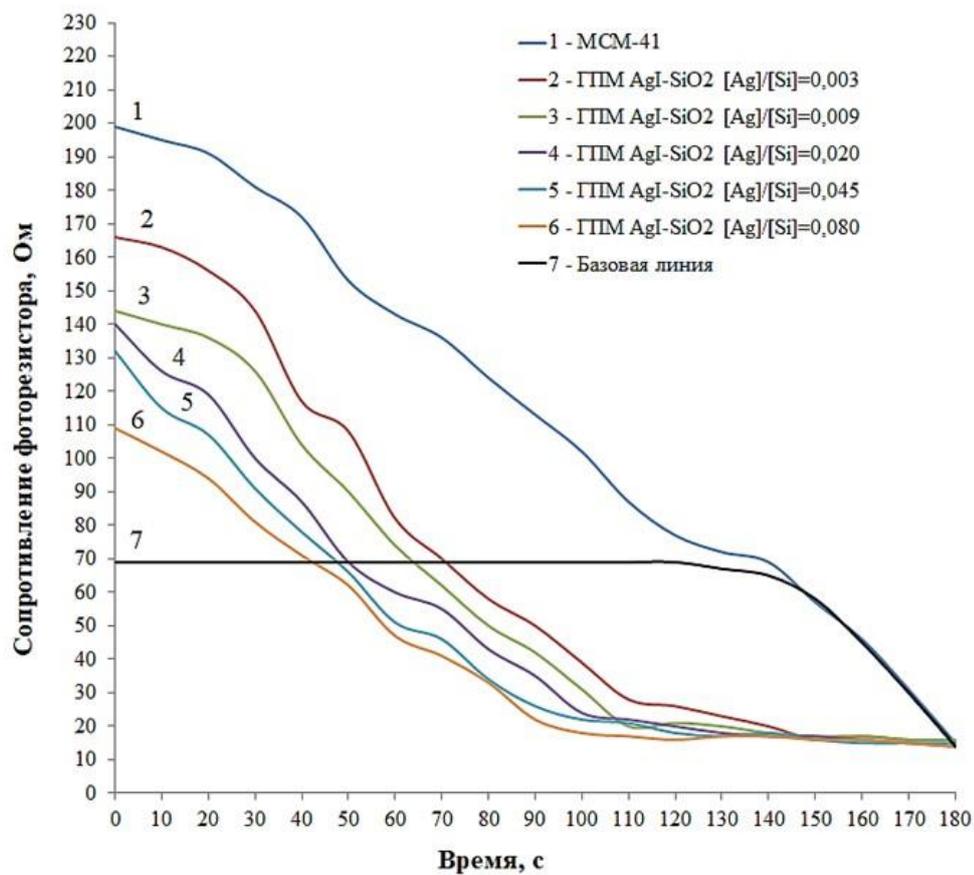


Рисунок 4.3 – Динамика разрушения перенасыщенной влагой области при температуре минус 5 °С при использовании ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «МПФ» на МСМ-41

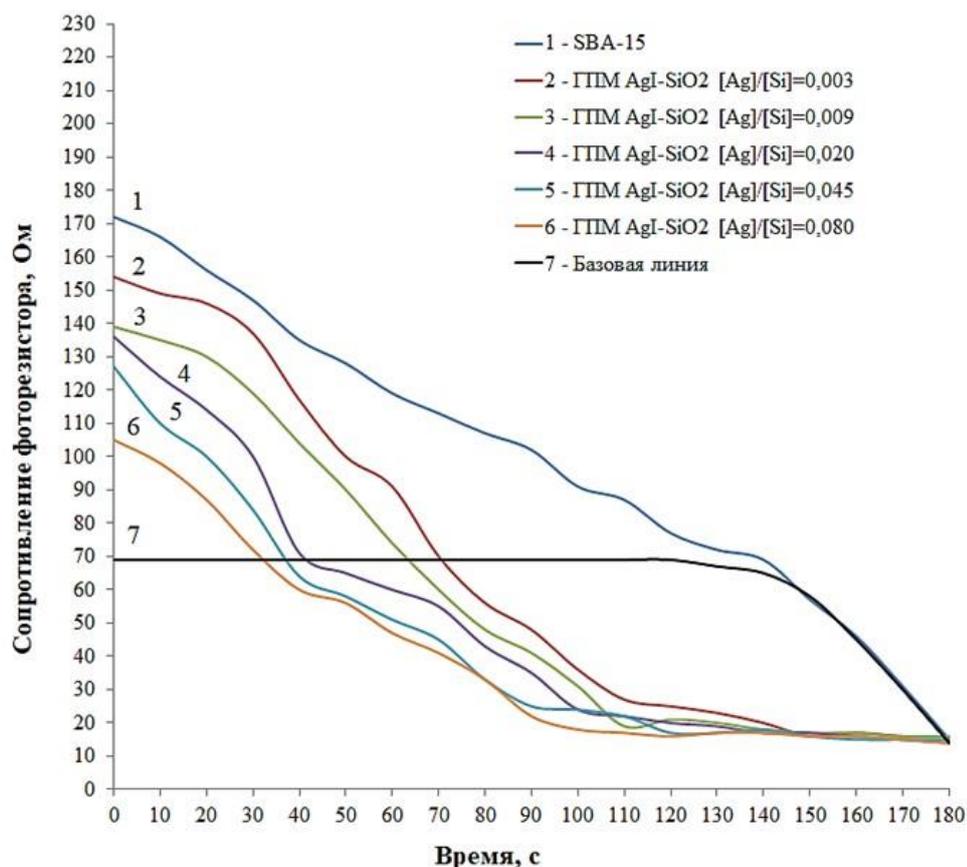


Рисунок 4.4 – Динамика разрушения перенасыщенной влагой области при температуре минус 5 °С при использовании ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «МПФ» на SBA-15

Повышение эффективности действия объясняется тем, что в рассматриваемых твердофазных реагентах происходит сохранение и проявление активности каждого компонента из состава гибридного материала. Наибольшее воздействие на деструкцию перенасыщенной области оказывают образцы ГПМ при соотношении $[Ag]/[Si]=0,080$: точка инициации составляет 40 с для MCM-41, 46 с для MCM-48, 32 с для SBA-15 при температуре минус 5 °С, 26 с для MCM-41, 30 с для MCM-48, 24 с для SBA-15 при температуре плюс 5 °С. Установлено, что концентрационная точка активности проявляется раньше при $[Ag]/[Si]=0,020$ и может составлять 50 с для MCM-41, 53 с для MCM-48, 41 с для SBA-15 при температуре минус 5 °С, 34 с для MCM-41, 46 с для MCM-48, 30 с для SBA-15 при температуре плюс 5 °С. Доказано, что эффективность действия возрастает по мере увеличения мольного соотношения $[Ag]/[Si]$, что также связано с повышением значения объемной массы порошка (глава 4.1.1), а, следовательно, его распыляемости.

Распыление реагентов при температуре + 5 °С показало, что наибольшую эффективность проявляет цемент М-100. Меньшую активность демонстрирует хлорид

кальция. Эффективность действия иодида серебра является минимальной, что подтверждается более поздним временем начала разрушения тумана (100 с), по сравнению с цементом М-100 и хлоридом кальция (~40 с) (рис. 4.5).

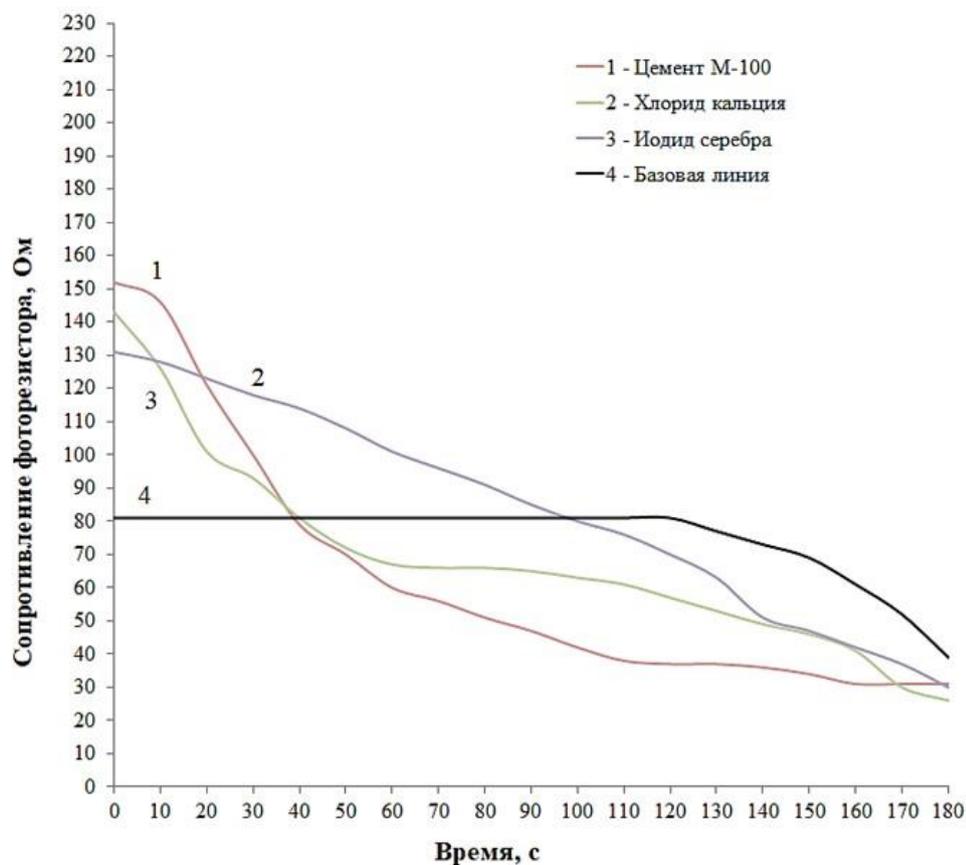


Рисунок 4.5 – Динамика разрушения перенасыщенной влагой области при температуре плюс 5 °С при использовании традиционных реагентов

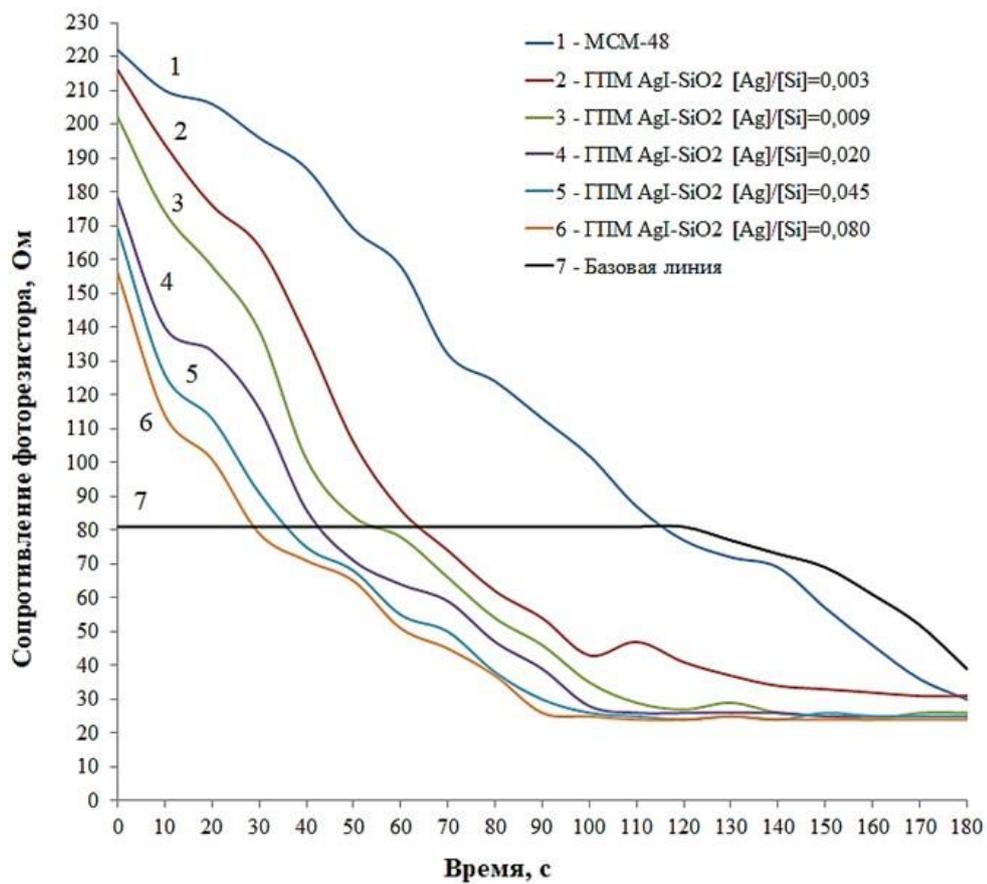


Рисунок 4.6 – Динамика разрушения перенасыщенной влагой области при температуре плюс 5 °С при использовании ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «МПФ» на МСМ-48

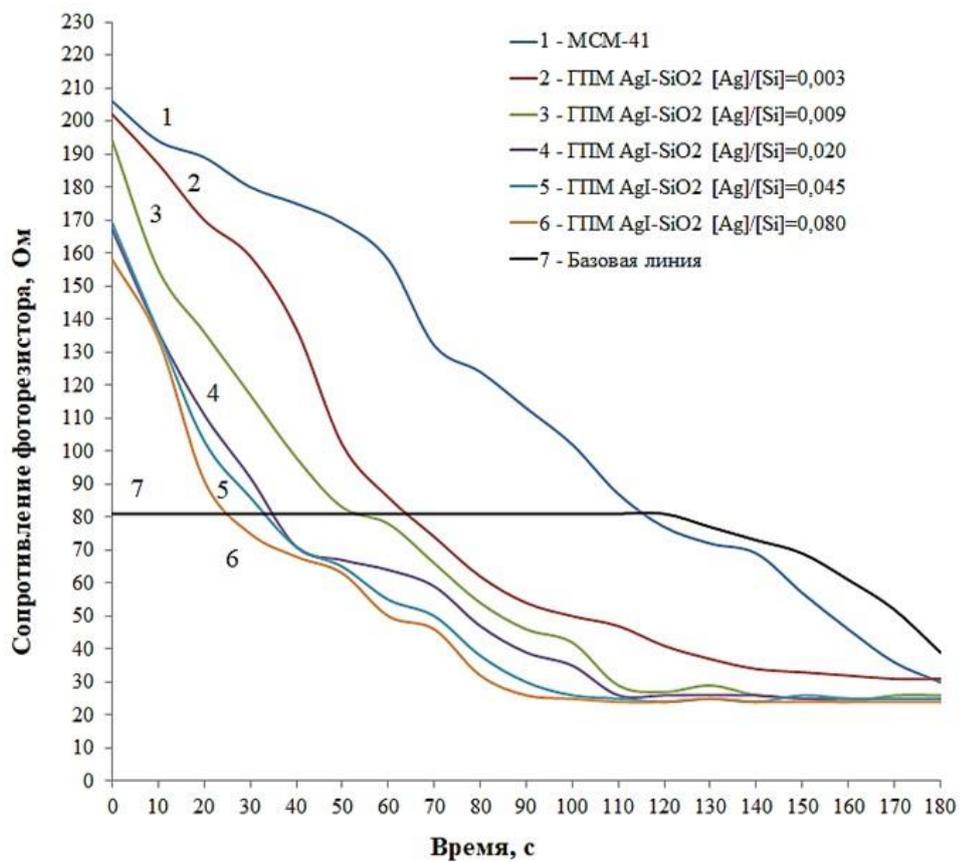


Рисунок 4.7 – Динамика разрушения перенасыщенной влагой области при температуре плюс 5 °С при использовании ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «МПФ» на MCM-41

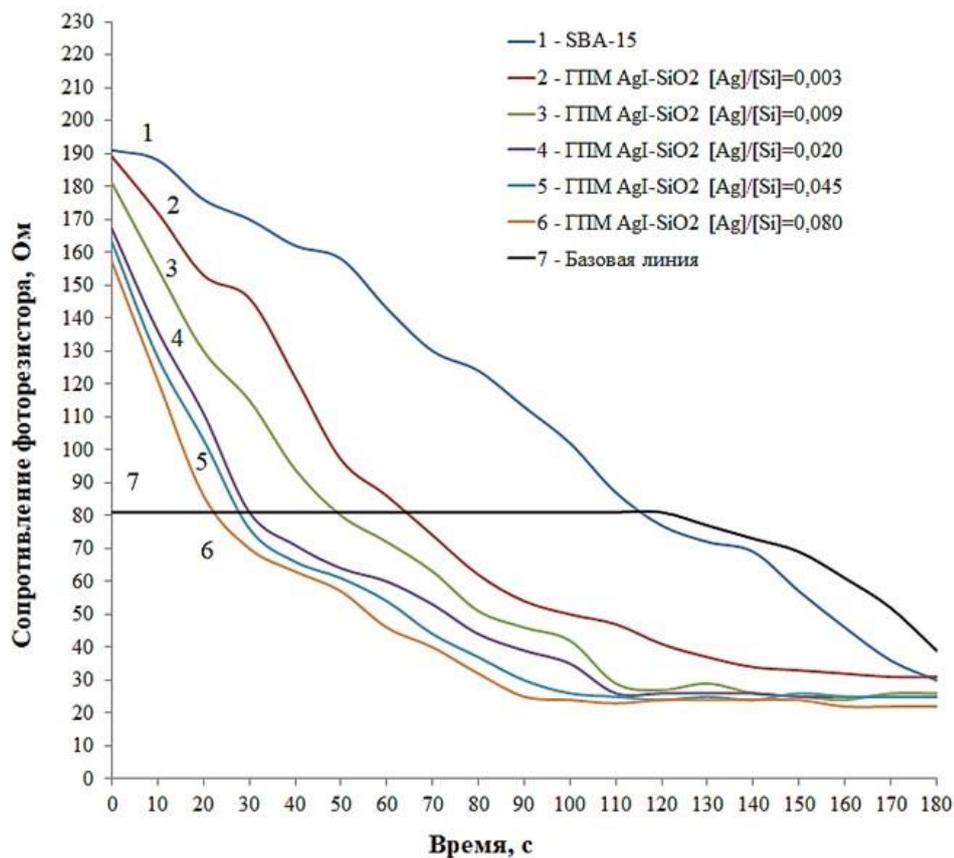


Рисунок 4.8 – Динамика разрушения перенасыщенной влагой области при температуре плюс 5 °С при использовании ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «МПФ» на SBA-15

Исследование влияния типа мезопористого диоксида кремния показало, что образцы ГПМ AgI-SiO₂, полученных методом «МПФ» на MCM-48, несмотря на наибольшее значение удельной площади поверхности (глава 3.2.1), проявляют меньшую активность во взаимодействии на частицы воды по сравнению с ГПМ AgI-SiO₂ на других мезопористых матриц. Эффективность воздействия уменьшается в ряду: SBA-15, MCM-41, MCM-48, что подтверждается сокращением времени разрушения тумана со 180 с до 92, 94 и 113 с при температуре минус 5 °С и 83, 87 и 90 с при температуре плюс 5 °С соответственно (для образца при [Ag]/[Si]=0,080). Данный факт может быть объяснен увеличением размера пор (глава 3.2.1) и повышением дисперсности (глава 4.1.1) для ГПМ на SBA-15 по сравнению с ГПМ, синтезированных на группе MCM.

Исходный мезопористый диоксид кремния с пористой структурой SBA-15, MCM-41 и MCM-48, проявляет большую активность по сравнению с чистым иодидом серебра, только при положительных температурах перенасыщенной влагой области, при отрицательных температурах эффективность исходных матриц SiO₂ мала и сопоставима с активностью цемента М-100 и хлорида кальция.

4.1.2. Технические характеристики гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂, полученных методом «Пастоформирование» на основе пирогенного диоксида кремния

Степень сыпучести порошковых материалов оценивается по 1-2 критериям. Данный показатель описывается по результатам определения следующих характеристик: сыпучесть (скорость истечения порошка через отверстие), угол естественного откоса, насыпной объем.

Сыпучесть гибридных порошковых материалов определена способом, изложенным в общей фармакопейной статье (ОФС.1.4.2.0016.15). В протокол проведения измерения внесены коррективы, предусматривающие уменьшение массы анализируемой навески. Произведена корреляция результатов с учетом внесенных измерений. Результаты исследования представлены в таблице 4.11. Для всех образцов время истечения составляет менее 6,0 с. Согласно результатам определения сыпучести установлено, что синтезированные гибридные порошковые материалы обладают лучшей сыпучестью по сравнению с традиционными реагентами, используемыми для воздействия на атмосферные явления (табл. 4.2).

Таблица 4.11 – Усредненное время истечения для ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «МПФ» на Aerosil 380

Порошковый реагент	Время истечения, с
Aerosil 380	5,5
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	5,2
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	5,0
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	5,0
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	4,9
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	4,9

Результаты измерения угла естественного откоса подтвердили, что для всех синтезированных гибридных порошков AgI-SiO₂ степень текучести является высокой, исходя из значения угла естественного откоса, лежащего в диапазоне значений 20-25° (табл. 4.12).

Таблица 4.12 – Усредненное значение угла естественного откоса для ГПИМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «МПФ» на Aerosil 380

Порошковый реагент	Угол естественного откоса α , °
Aerosil 380	23,4
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	23,8
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	23,9
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	24,3
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	24,6
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	24,9

Небольшое увеличение значения угла естественного откоса при увеличении соотношения [Ag]/[Si] объясняется тем, что введение иодида серебра, имеющего бóльший молекулярный вес по сравнению с диоксидом кремния, приводит к утяжелению агломератов порошка, понижению его текучести.

Результаты определения величины объемной массы свидетельствуют о том, что для синтезированных гибридов характерна высокая способность распределения в объеме. Отмечено, что распыляемость данных гибридов превосходит распыляемость традиционных реагентов: цемента М-100 – 2-12 раз, хлорида кальция – 3-19, иодида серебра в 7-49 раз (табл. 4.6). Отмечено уменьшение распыляемости ГПИМ AgI-SiO₂ по сравнению с исходной матрицей Aerosil 380 от 2 до 13 раз в соответствии с повышением мольного содержания иодида серебра в составе композита.

Таблица 4.13 – Усредненное значение объемной массы для ГПИМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «МПФ» на Aerosil 380

Порошковый реагент	Объемная масса, г/см ³
Aerosil 380	0,048
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	0,102
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	0,176
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	0,310
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	0,465
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	0,639

Примечание: Распыляемость порошкового материала понижается по мере увеличения показателя объемной массы

Способность к распылению оценена с помощью лазерной дифракции при распылении образцов порошка сжатым воздухом. Результаты, представленные в таблицах 4.8, 4.14, свидетельствуют о том, что образцы ГПИМ AgI-SiO₂ имеют меньший средний

размер агломератов в сравнении с традиционными реагентами. Это объясняется как физико-химической природой самого вещества (агломерирование благодаря адгезии и т.д.), так и эксплуатационными характеристиками (степень измельчения и т.д.).

Таблица 4.14 – Средний размер агломератов для ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «МПФ» на Aerosil 380

Порошковый реагент	Средний размер агломератов, мкм
Aerosil 380	-
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	16,5
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	18,7
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	23,3
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	39,2
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	58,9

Примечание: «-» - технические характеристики прибора позволяют регистрировать агломераты, размеры которых составляют от 0,5 мкм. Размеры агломератов исходного пирогенного диоксида кремния не попадают в регистрируемый диапазон

Для исходного пирогенного диоксида кремния марки Aerosil 380 средний размер первичного агломерата составляет менее 50 нм. Увеличение величины первичного агломерата свидетельствует об укреплении контакта между частицами, предположительно, преимущественно за счет электростатических сил [151-154], в результате модификации.

Определение влагопоглощения в статических условиях проведены в эксикаторе, где поддерживалась относительная влажность среды около 60 % (согласно ГОСТ 28237-89 Камеры неинжекционного типа для получения постоянной относительной влажности). Результаты исследования показали (табл. 4.10, 4.15), что гибридные порошки на основе Aerosil 380, также, как и сама кремнеоксидная матрица, склоны к насыщению влагой в количестве не более 25,0 мас. %. Влагопоглощение традиционных реагентов – цемент М-100 и хлорид кальция – выражено в большей степени и составляет соответственно – 41,5 и 308,1 мас. %. Хлорид кальция при относительной влажности среды 60 % переходит из состояния порошка в концентрированный раствор в течение 24 ч. Иодид серебра не является гигроскопичным, поэтому набора влаги не происходит.

Таблица 4.15 – Влагопоглощение (мас. %) в статических условиях для ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «МПФ» на Aerosil 380

Образец порошка \ Время, сут.	0	0,25	0,5	1,0	10,0	30,0
Aerosil 380	3,8	5,2	10,6	15,2	24,6	27,8
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	3,6	5,0	10,4	14,7	24,1	27,3
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	3,2	4,8	10,1	13,7	23,6	26,7
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	3,0	4,4	9,7	13,0	23,1	25,8
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	3,0	4,2	9,6	12,7	22,7	24,9
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	3,0	4,1	9,7	12,5	22,5	24,5

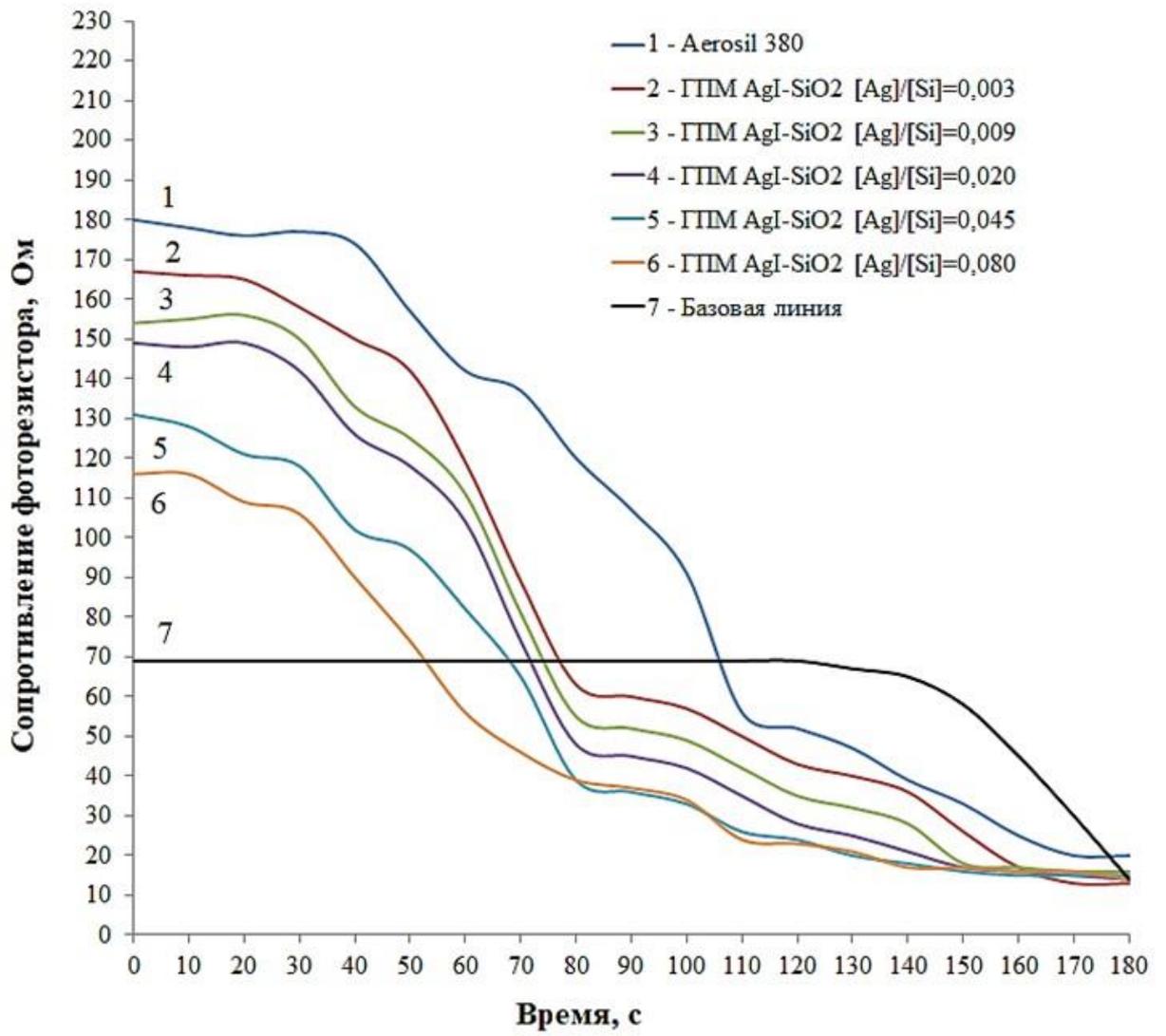
Результаты определения слеживаемости порошковых материалов показали, что для синтезированных ГПМ AgI-SiO₂ отсутствует чрезмерное агрегирование при изменении влажности окружающей среды, т.к. при проведении испытаний отмечено отсутствие комков порошка на ситах при просеивании. Наибольшая слеживаемость характерна для цемента и составляет 20 %.

Исследование эффективности порошковых реагентов в отношении разрушения области, перенасыщенной влагой, осуществлялось в динамическом режиме. Для этого навеску порошкового материала распыляли в закрытом объеме камеры, где искусственным путем была создана область, перенасыщенная влагой (туман). Результаты исследования представлены на рисунках 4.16, 4.17. Базовая линия характеризует динамику деструкции тумана под воздействием естественных сил.

При распылении любых порошковых материалов наблюдается повышение значения аналитического сигнала датчика, отражающее появление дисперсионных частиц в объеме камеры. Подтверждено, что гибридные порошки AgI-SiO₂ на основе пирогенного диоксида кремния распыляются в большей степени, чем традиционные реагенты. Распыляемость ГПМ AgI-SiO₂ снижается по мере увеличения соотношения [Ag]/[Si] (табл.4.13, 4.14), т.к. происходит утяжеление агломератов порошкового материала.

Характер поведения традиционных твердофазных реагентов – иодида серебра, цемента М-100 и хлорида кальция – при различных температурах описан в главе 4.1.1.

При распылении синтезированных реагентов (рис. 4.16) отмечено, что временная точка инициации деструкции тумана уменьшается по мере повышения соотношения [Ag]/[Si] в составе ГПМ AgI-SiO₂ и составляет соответственно 74, 68, 66, 59, 55 с. Доказано, что для ГПМ AgI-SiO₂ длительность разрушения тумана составляет около 80 с.



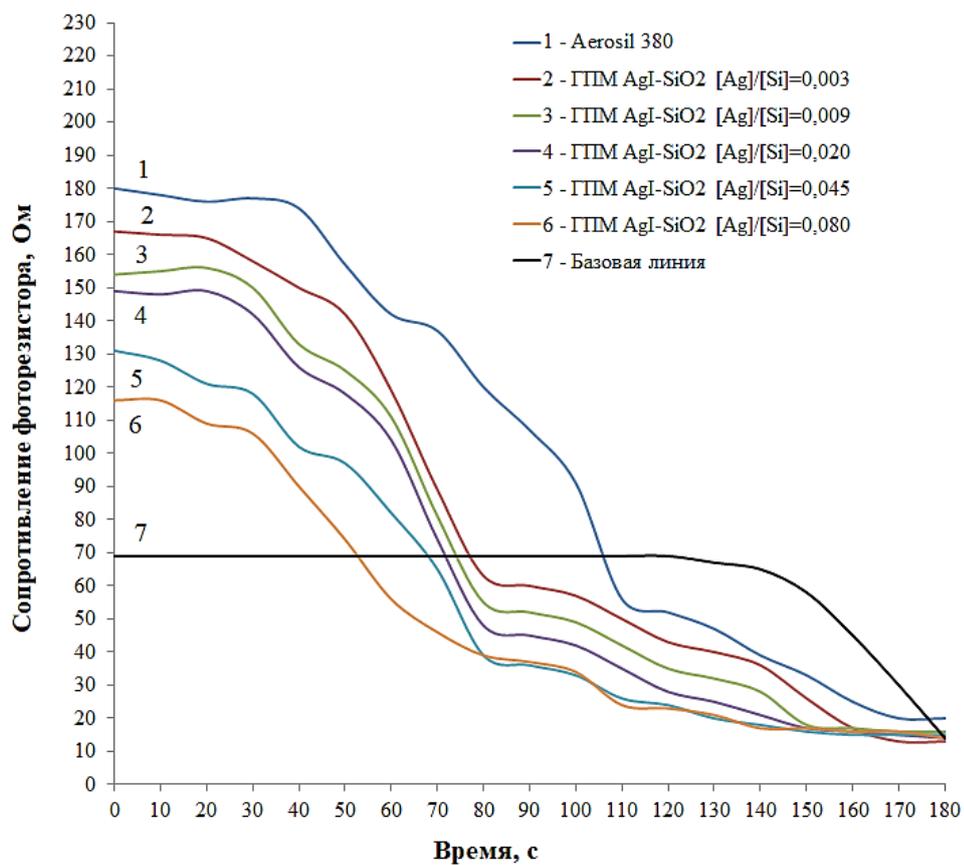


Рисунок 4.16 – Динамика разрушения перенасыщенной влагой области при температуре минус 5 °С при использовании ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «МПФ» на Aerosil 380

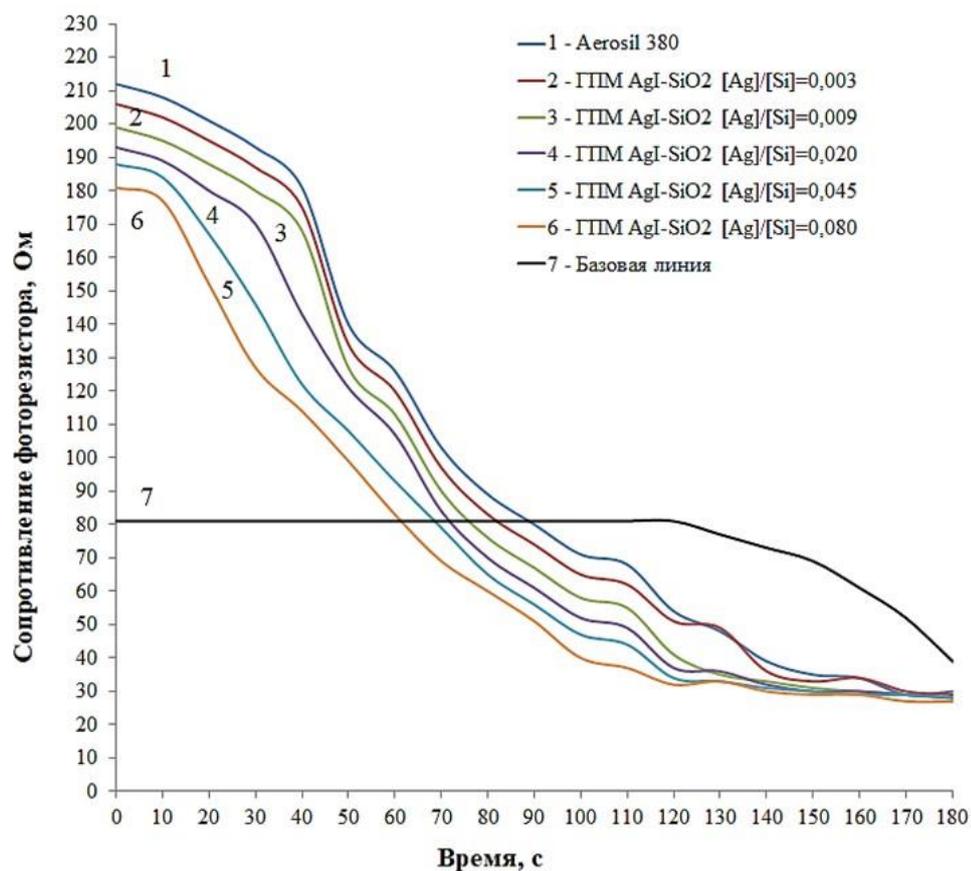


Рисунок 4.17 – Динамика разрушения перенасыщенной влагой области при температуре плюс 5 °С при использовании ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «МПФ» на Aerosil 380

Установлено, что эффективность синтезированных порошковых материалов ГПМ AgI-SiO₂ на основе Aerosil 380 меньше, чем у цемента М-100 и хлорида кальция, и увеличивается по мере увеличения соотношения [Ag]/[Si] (рис. 4.17). Эффективность исходного пирогенного диоксида кремния примерно сопоставима с эффективностью иодида серебра, о чем свидетельствует значения времени начала инициации осаждения влаги – 90 с.

4.2. Технические характеристики гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂, полученных методом «Гидротермальная темплатная соконденсация»

Оценка степени сыпучести синтезированных методом «ГТС» гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂, определяемая по показателям времени истечения и углу естественного откоса, показала, что новые твердофазные реагенты превосходят традиционные реагенты по этим параметрам до 1,5 раз (табл. 4.2, 4.4, 4.16, 4.17). Установлено, что поведение порошковых реагентов внутри группы описывается аналогичными закономерностями, как и в случае с ГПИМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «МПФ» на основе мезофазного мезопористого диоксида кремния различным типом структуры (глава 4.1.2).

Таблица 4.16 – Усредненное время истечения для ГПИМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «ГТС»

Порошковый реагент	Время истечения, с
MCM-41	4,5
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	4,6
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	4,6
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	4,7
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	4,5
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	4,5
MCM-48	4,5
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	4,7
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	4,7
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	4,6
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	4,6
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	4,6
SBA-15	4,3
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	4,5
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	4,4
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	4,4
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	4,4
ГПИМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	4,3

Таблица 4.17 – Усредненное значение угла естественного откоса для ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «ГТС»

Порошковый реагент	Угол естественного откоса α , °
MCM-41	27,3
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	29,7
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	30,2
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	29,6
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	29,7
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	29,9
MCM-48	24,6
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	25,1
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	25,3
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	25,4
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	25,8
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	25,7
SBA-15	26,7
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	26,9
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	27,1
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	27,4
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	27,6
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	27,7

Отмечено, что усредненное время истечения модифицированных образцов сопоставимо с данным показателем исходных инертных матриц, в то время как показатель угла естественного откоса увеличивается по мере роста соотношения [Ag]/[Si] в составе порошка и достигает 4 % для ГПМ AgI-SiO₂ на MCM-48, 9 % для MCM-41 и 8 % для SBA-15. Указанное поведение порошкового материала объясняется с точки зрения морфологических и реологических свойств композита (глава 3.2). Образцы ГПМ AgI-SiO₂, полученные методом ГТС, морфологически неоднородны по своему составу, содержат дополнительные перистые структуры.

Методом определения объемной массы порошкового реагента установлено, что ГПМ AgI-SiO₂, полученные методом ГТС, способны к легкому распылению вследствие их малого веса (табл. 4.18)

Таблица 4.18 – Усредненное значение объемной массы для ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «ГТС»

Порошковый реагент	Объемная масса, г/см ³
MCM-41	0,063
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	0,091
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	0,116
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	0,189
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	0,277
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	0,336
MCM-48	0,054
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	0,078
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	0,114
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	0,180
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	0,269
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	0,321
SBA-15	0,086
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	0,103
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	0,121
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	0,257
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	0,312
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	0,488

Отмечено, что рассматриваемые порошковые материалы AgI-SiO₂ с увеличением доли иодида серебра проявляют более значительное увеличение показателя объемной массы, чем образцов ГПМ на аналогичной основе, но полученные по методу «МПФ» (табл. 4.5). Объемная масса увеличивается в ~ 4 раза по мере увеличения мольного соотношения [Ag]/[Si] в составе ГПМ, особенно для образцов, где [Ag]/[Si]=0,045 и 0,080, отражающих концентрационную точку формирования кристаллического иодида серебра. Установлено, что распыляемость новых композитов превосходит распыляемость традиционных реагентов (табл. 4.6): цемента М-100 – в 3-12 раз, хлорида кальция – в 44-19, иодида серебра в 10-48 раз.

Определение среднего размера агломератов (табл. 4.19), формирующегося при распылении образца порошка струей суховоздушного потока, показало, что происходит резкое увеличение размера агломерата при соотношении [Ag]/[Si]=0,080 для мезофазного мезопористого диоксида кремния МСМ-41 (97,2 мкм). Данное явление аналогично поведению порошкового реагента на этой же кремнеоксидной матрице, но полученного методом «МПФ» (глава 4.1.2).

Таблица 4.19 – Средний размер агломератов для ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «ГТС»

Порошковый реагент	Средний размер агломератов, мкм
MCM-41	31,9
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	26,2
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	27,6
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	22,9
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	34,2
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	97,2
MCM-48	25,4
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	30,0
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	28,7
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	20,9
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	18,4
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	13,1
SBA-15	30,6
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	29,9
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	29,6
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	29,0
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	27,3
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	26,6

Исследование влагопоглощения, проведенное в статических условиях (глава 2.9), свидетельствует о том, что для данной серии образцов нового твердофазного реагента (табл. 4.20) характерны аналогичные закономерности, что и для серии ГПМ AgI-SiO₂, полученных методом «МПФ» (глава 4.1.2). Доказано, что наибольшее влагопоглощение характерно для ГПМ на MCM-48, наименьшее – для SBA-15. Подтверждено, что количество влаги и скорость ее сорбции определяется типом инертной матрицы, т.е. ее структурно-текстурными особенностями. Наибольшее влагопоглощение отмечено для ГПМ, полученных на инертной матрице MCM-48, меньшее – для MCM-41 и SBA-15. Для новых порошковых реагентов влагосодержание повышается от 3,4 мас. % (в сухом состоянии) до 28,9 мас. % (AgI-SiO₂ на MCM-48), от 3,2 мас. % до 28,4 мас. % (AgI-SiO₂ на MCM-41) и от 3,1 мас. % до 27,8 мас. % (AgI-SiO₂ на SBA-15). Отмечено снижение количества поглощенной влаги по мере увеличения соотношения [Ag]/[Si], что объясняется снижением общего объема пор. Отмечено, что влагопоглощение новых реагентов по сравнению с цементной смесью также меньше в 2 раза (табл. 4.10).

Таблица 4.20 – Влагопоглощение (мас. %) в статических условиях для ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «ГТС»

Образец порошка \ Время, сут.	0	0,25	0,5	1,0	10,0	30,0
MCM-41	3,4	5,0	10,3	14,3	23,2	29,3
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	3,3	4,8	10,0	13,7	22,3	28,4
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	3,2	4,8	9,7	13,3	22,1	28,1
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	3,1	4,6	9,6	13,0	21,6	27,6
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	3,0	4,3	9,5	12,8	21,2	27,3
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	3,0	4,2	9,5	12,7	20,8	27,1
MCM-48	3,4	5,0	10,3	14,3	23,2	29,3
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	3,3	5,0	10,2	14,2	23,2	28,9
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	3,2	4,9	10,1	14,2	23,1	28,8
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	3,1	4,8	10,0	14,1	23,1	28,6
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	3,0	4,5	9,8	13,9	22,9	28,3
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	3,0	4,3	9,7	13,7	22,8	28,1
SBA-15	3,1	6,7	14,7	26,3	27,7	28,0
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,003	3,0	6,3	14,5	26,1	27,1	27,3
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,009	3,0	6,1	13,7	25,8	26,8	27,0
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,020	3,0	5,8	13,4	25,2	26,5	26,8
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,045	3,0	5,6	12,9	24,7	26,1	26,3
ГПМ AgI-SiO ₂ [Ag]/[Si]=0,080	3,0	5,4	12,7	24,6	25,7	25,9

Установлено, что полученные методом гидротермального синтеза ГПМ AgI-SiO₂ не слеживаются при повышении влагосодержания в окружающем пространстве. Отмечено небольшое уплотнение порошкового материала при хранении вследствие перемещения и деформации крупных агломератов, особенно для ГПМ на MCM-41.

Распыление ГПМ AgI-SiO₂, полученных методом гидротермального синтеза (рис. 4.20-4.25), показало, что поведение новых реагентов при разрушении тумана является более сложным, чем для ГПМ, синтезированных методом «МПФ».

Установлено, что активность синтезированных реагентов в отношении деструкции переохлажденного тумана (температура области минус 5 °С) наблюдается только для образцов при соотношении [Ag]/[Si]=0,045 и [Ag]/[Si]=0,080 в независимости от типа инертной матрицы. Данное явление может быть объяснено тем, что только при указанных мольных соотношениях [Ag]/[Si] в составе ГПМ происходит формирование кристаллических форм иодида серебра (глава 3.2). Для образцов реагентов AgI-SiO₂, содержащих аморфный иодид серебра, активность в отношении разрушения переохлажденного тумана выражено слабо (рис. 4.20-4.25). Так точка инициации

разрушения тумана при $[Ag]/[Si]=0,080$ для МСМ-48 равна 52 с, для МСМ-41 – 45 с, для SBA-15 – 40 с, в то время как при $[Ag]/[Si]=0,002$ время составляет 64 с, 68 с и 63 с соответственно.

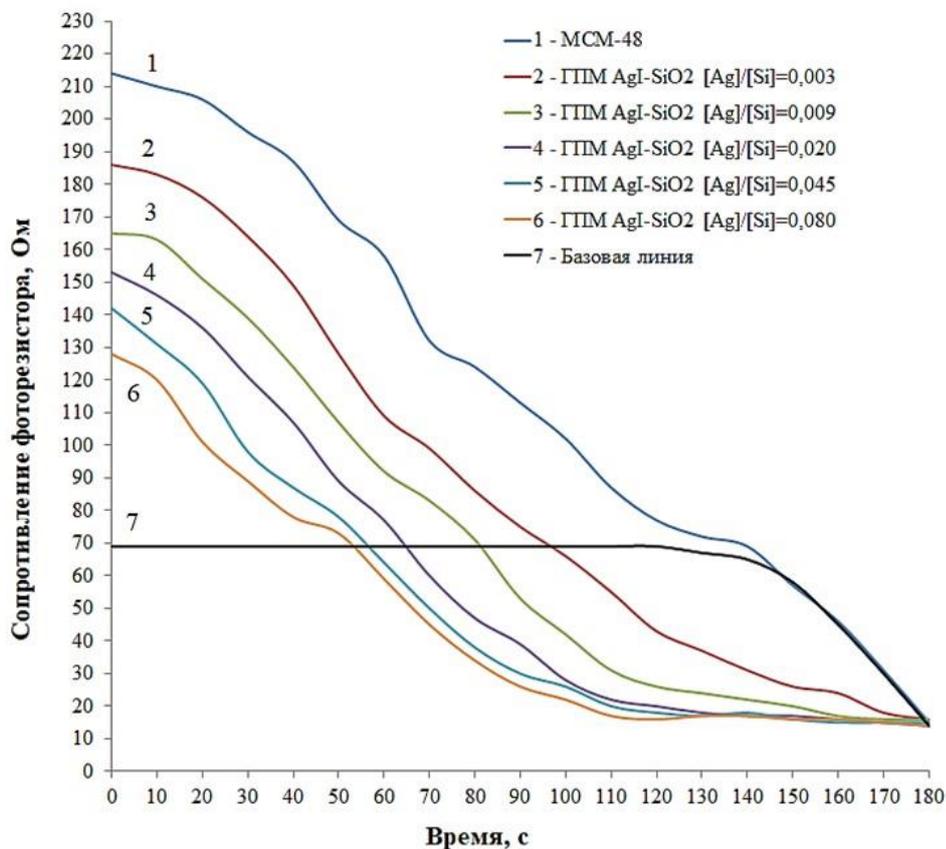


Рисунок 4.20 – Динамика разрушения перенасыщенной влагой области при температуре минус 5 °С при использовании ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «ГТС» на МСМ-48

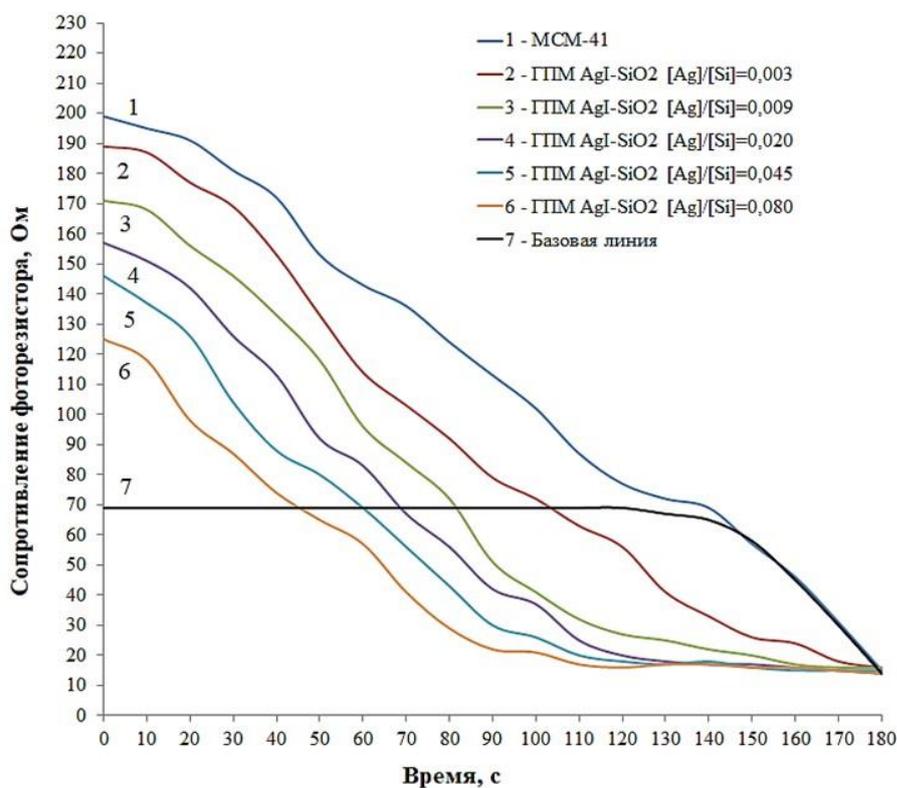


Рисунок 4.21 – Динамика разрушения перенасыщенной влагой области при температуре минус 5 °C при использовании ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «ГТС» на MCM-41

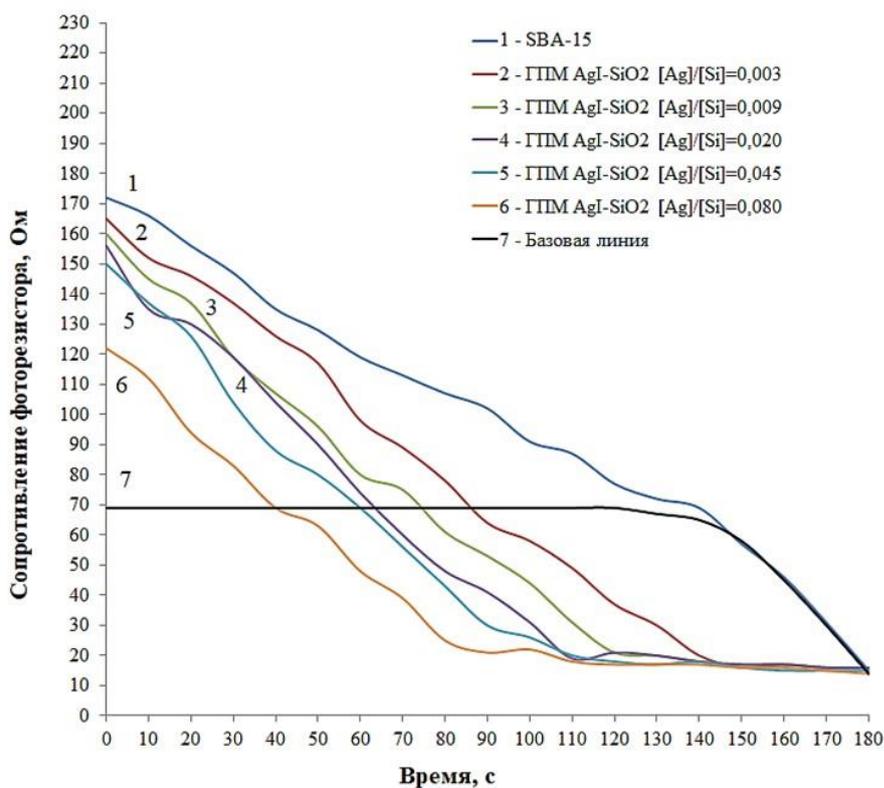


Рисунок 4.22 – Динамика разрушения перенасыщенной влагой области при температуре минус 5 °C при использовании ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «ГТС» на SBA-15

Изучение влияния типа матрицы на эффективность осаждения показало, что наибольшую активность проявляют гибридные порошковые материалы AgI-SiO_2 , синтезированных на мезопористом диоксиде кремния типа SBA-15. Доказано, что эффективность композитов уменьшается в ряду: SBA-15, MCM-41, MCM-48, и при $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,028$ время разрушения тумана составляет 80 с, 90 с и 100 с. Данное явление объясняется различным размером пор кремнеоксидных матриц, размером кристаллитов иодида серебра, локализованного на поверхности матрицы и техническими свойствами порошкового материала (глава 3.2, глава 4.2).

Исследование эффективности воздействия гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 на теплые туманы (температура области плюс 5°C) (рис. 4.23-4.25) показало, что наибольшую активность проявляют образцы, имеющие наибольшее количество аморфного иодида серебра: для образца MCM-48 при $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,020$, для MCM-41 при $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,045$, для SBA-15 при $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,045$.

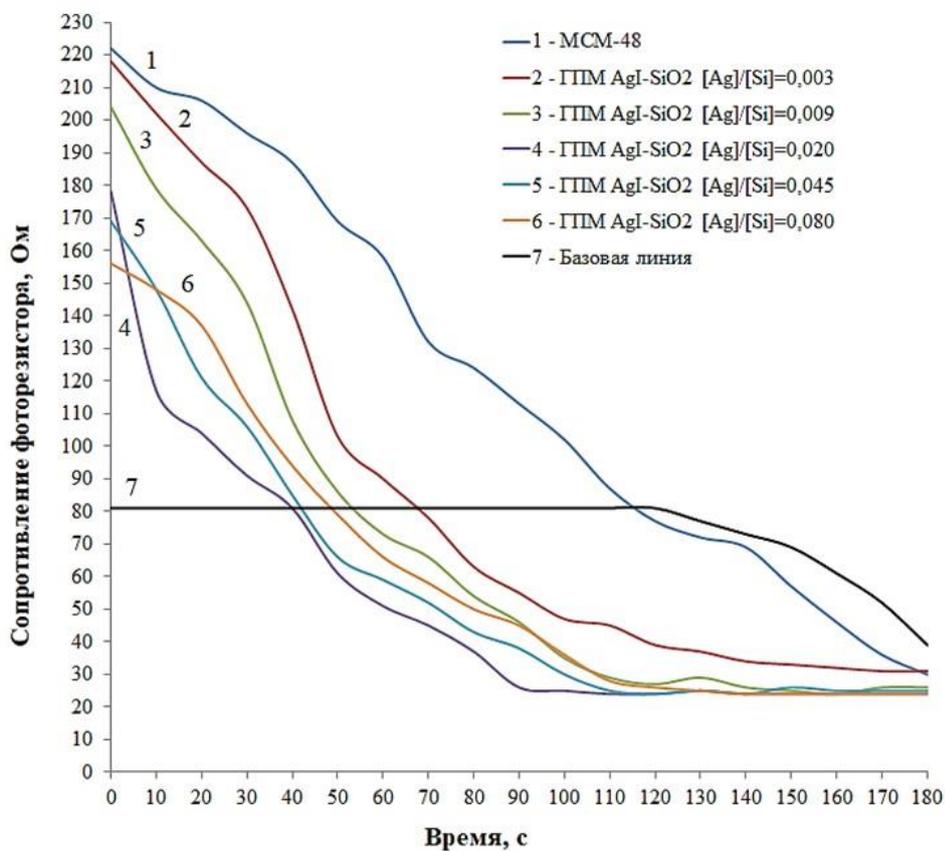


Рисунок 4.23 – Динамика разрушения перенасыщенной влагой области при температуре плюс 5°C при использовании ГПМ AgI-SiO_2 , синтезированных методом «ГТС» на MCM-48

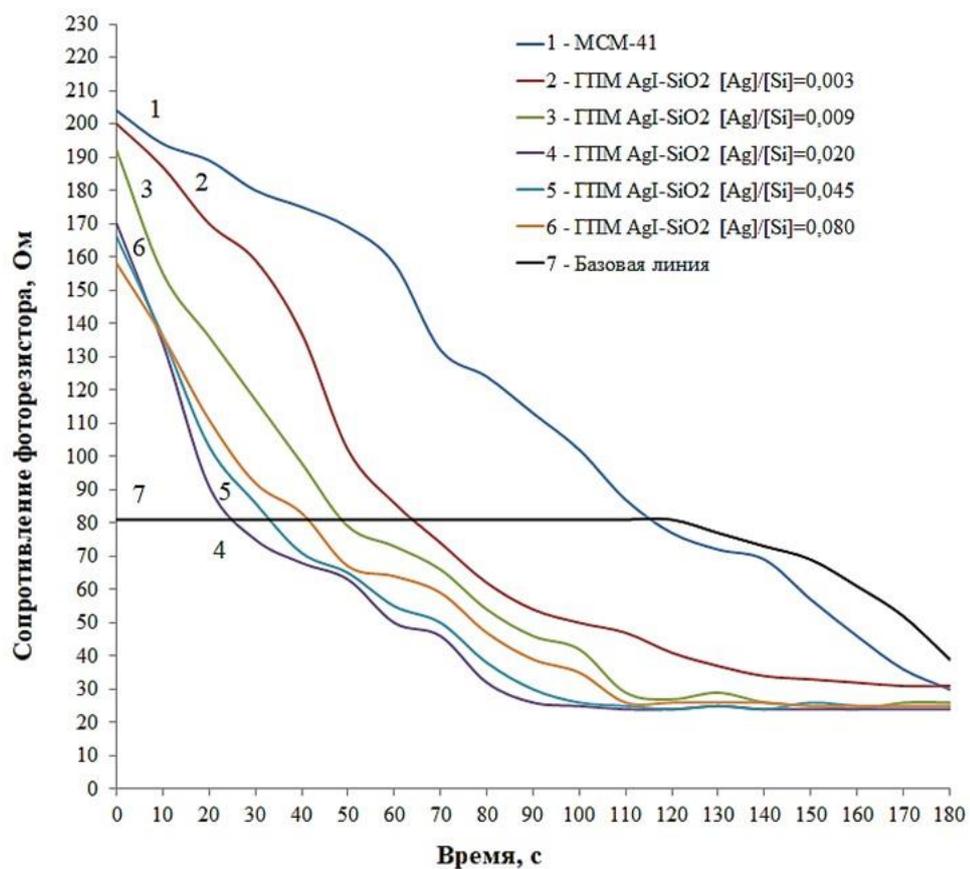


Рисунок 4.24 – Динамика разрушения перенасыщенной влагой области при температуре плюс 5 °С при использовании ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «ГТС» на МСМ-41

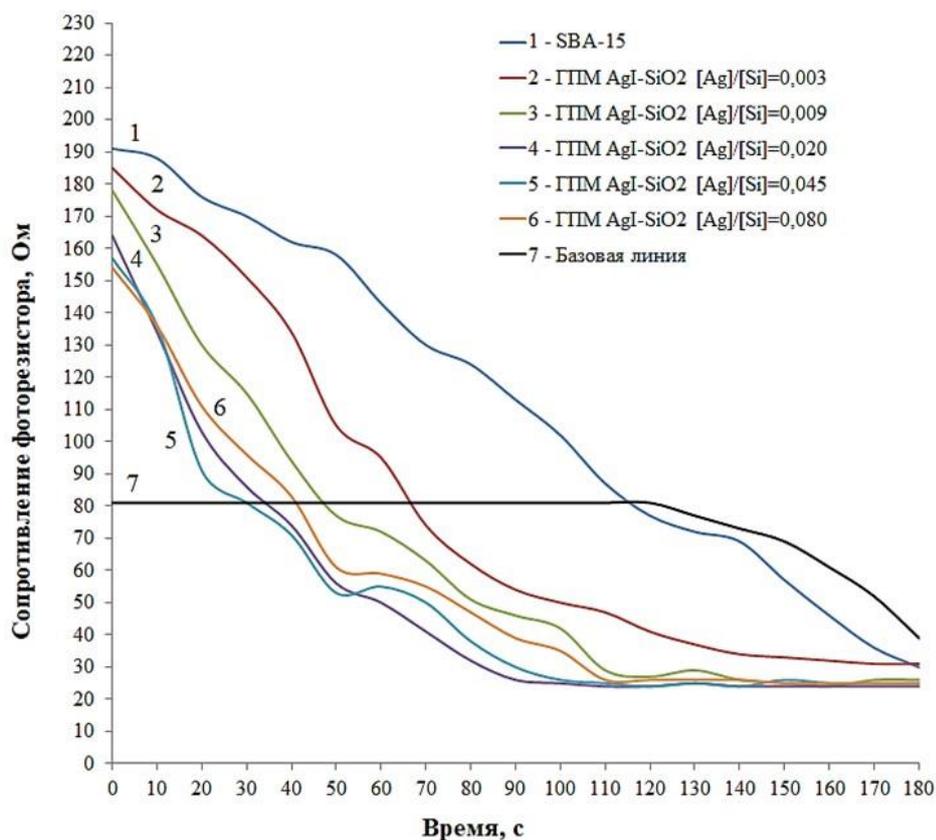


Рисунок 4.25 – Динамика разрушения перенасыщенной влагой области при температуре плюс 5 °С при использовании ГПМ AgI-SiO₂, синтезированных методом «ГТС» на SBA-15

Данное явление объясняется тем, что частицы агломераты распыляемого порошка имеют достаточный вес для формирования нисходящих потоков, вследствие накопления в своем составе достаточного количества иодида серебра (глава 3.2), и обладают развитой поверхностной структурой (глава 3.2). Доказано, что влияние типа мезопористого диоксида кремния проявляется аналогичным образом, что и в ранее рассматриваемых сериях экспериментов (глава 4.1.1).

4.3. Выводы по главе

Исследования, описанные в данной главе, оценивают основные технические (эксплуатационные) свойства синтезированных гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ как потенциальных реагентов для изменения метеорологических условий. Установлено, что вне зависимости от метода синтеза, полученные гибридные порошковые материалы превосходят традиционные реагенты, такие как иодид серебра, хлорид кальция, по показателям сыпучести (время истечения, угол естественного откоса), распыляемости, слеживаемости, влагопоглощения. Доказано, что существуют прямо пропорциональная зависимость между [Ag]/[Si] и углом естественного откоса, и обратно пропорциональная зависимость между [Ag]/[Si] и временем истечения порошка, распыляемостью и влагопоглощением.

Доказано, что синтезированные ГПМ AgI-SiO₂, проявляют сопоставимую эффективность в отношении разрушения теплых и переохлажденных туманов, что и традиционные реагенты.

Показано, что для ГПМ AgI-SiO₂, полученных методом «МПФ» независимо от типа инертной матрицы прослеживается прямо пропорциональная зависимость между эффективностью в деструкции тумана как при минус 5 °С, так и плюс 5 °С, и соотношением [Ag]/[Si]. Отмечено, что активность ГПМ AgI-SiO₂ при разрушении тумана определяется типом кремнеоксидной матрицы и растет в ряду: Aerosil 380, MCM-48, MCM-41 и SBA-15.

Отмечено, что для образцов, синтезированных методом «ГТС» при разрушении переохлажденного тумана проявляется прямая зависимость между эффективностью действия и соотношением [Ag]/[Si]. Однако, при разрушении теплого тумана зависимость между активностью и соотношением [Ag]/[Si] имеет экстремальный характер и достигает максимального значения при [Ag]/[Si]=0,020 для MCM-48, [Ag]/[Si]=0,045 для MCM-41 и SBA-15. Данное явление объясняется тем, что агломераты ГПМ AgI-SiO₂ приобрели необходимый вес для создания нисходящих потоков, за счет включения аморфного иодида серебра, и сохранили достаточно высокие структурно-текстурные свойства, обеспечивающие конденсацию влаги. Отмечено, что наилучшую эффективность при разрушении тумана обеспечивают образцы ГПМ AgI-SiO₂ на SBA-15.

Методами ДСК и РФА показано, что наибольшую термическую устойчивость имеют образцы ГПМ AgI-SiO₂, полученные методом «ГТС». Определено, что самыми термоустойчивыми, независимо от метода получения, являются образцы на основе кремнезёмной матрицы SBA-15.

5. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТИ ГИБРИДНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ AgI-SiO₂

Известно, что наилучшую льдообразующую способность проявляет β -форма (*Iodargyrite*) иодида серебра, поскольку она близка к структуре кристаллов льда (глава 1.2.1). Доставка иодида серебра, как реагента, в область облака/тумана осуществляется с помощью специальных изделий, сжигаемых в области атмосферы, либо генераторов аэрозолей (глава 1.1). Существующие способы доставки реагента предполагают нагрев порошка от 110 до 1200 °C [51, 220, 221]. Литературно-патентный анализ показал, что иодид серебра чувствителен к повышению температуры: в диапазоне 130-150 °C происходит изменение кристаллических формы $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$, при превышении 554 °C наблюдается изменение агрегатного состава, а после 700 °C начинается полное и безвозвратное разрушение порошкообразного AgI до расплава металлического серебра и/или его оксида, вследствие возгонки йода [4, 52, 60, 219]. На основании перечисленных факторов повышение термоустойчивости (предотвращение изменение фазового и агрегатного состояния) является актуальной задачей. Исследование проведено для гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ при [Ag]/[Si]=0,08, т.к. порошки данного состава проявляют наиболее выраженную активность в отношении деструкции различных типов тумана.

5.1. Термоустойчивость гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂, полученных методом «Пастообразование»

По результатам ТГА (рис. 5.1-5.4) потери веса при нагревании до 1000°C образцов ГПМ связаны с потерей сорбированной и кристаллизационной воды кремнеоксидной матрицы. Отмечено, что при температуре выше 900 °C начинается возгонка йода, что отражается в потере веса образцов. Установлено, что потеря веса в независимости от типа матрицы не превышает 20 масс. %.

На кривых ДСК образцов ГПМ можно наблюдать, что пик при T=550 °C, соответствующий процессу плавления AgI, отсутствует.

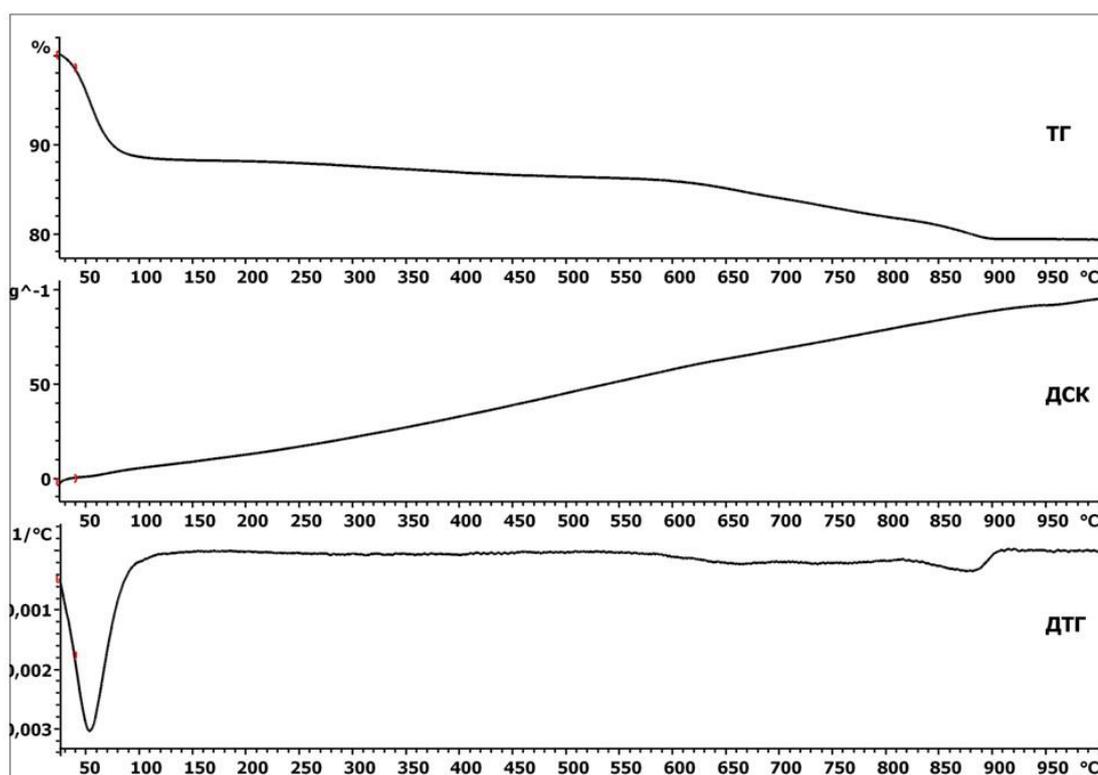


Рисунок 5.1 - Термограммы образцов ГПМ AgI-SiO₂, полученных методом «МПФ» на МСМ-48, при [Ag]/[Si]=0,080

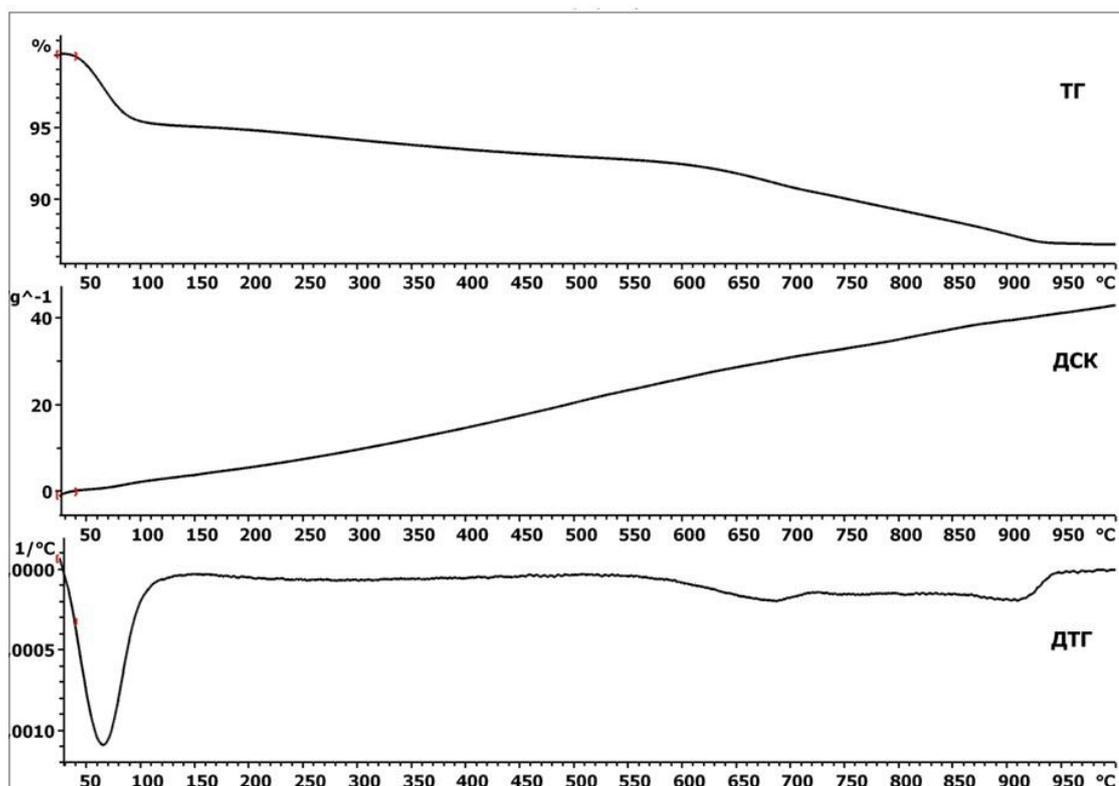


Рисунок 5.2 - Термограммы образцов ГПМ AgI-SiO_2 , полученных методом «МПФ» на МСМ-41, при $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,080$

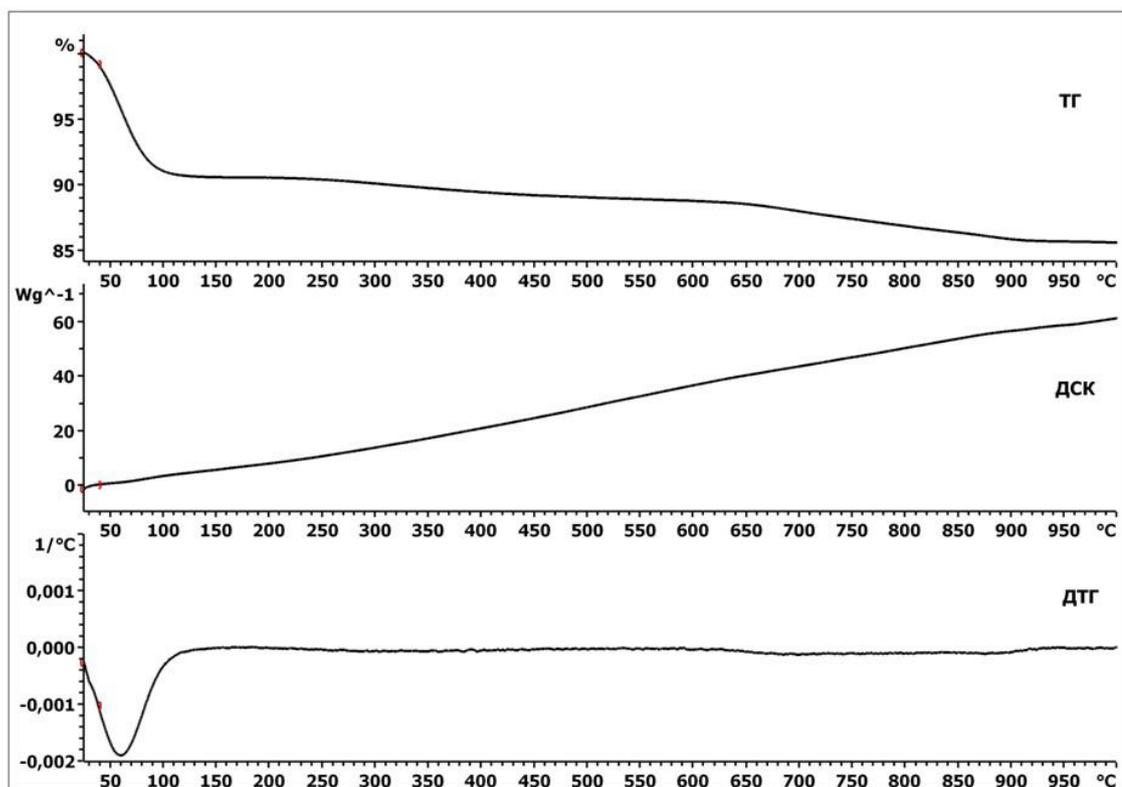


Рисунок 5.3 - Термограммы образцов ГПМ AgI-SiO_2 , полученных методом «МПФ» на SBA-15, при $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,080$

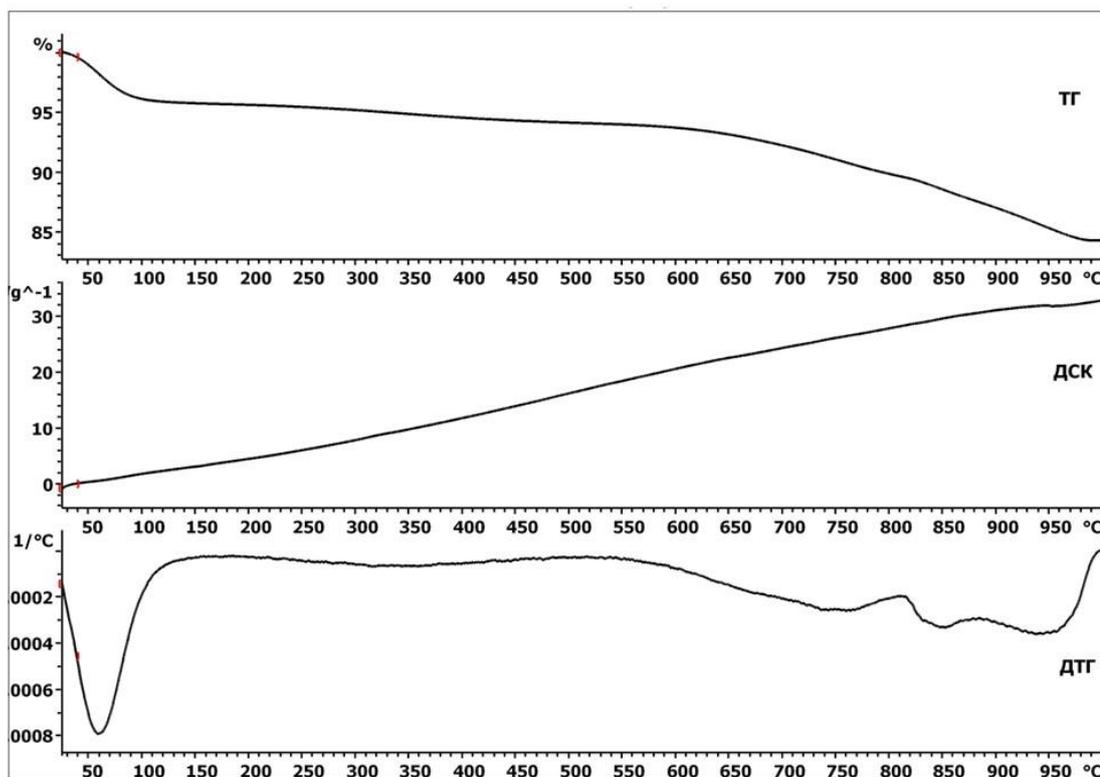


Рисунок 5.4 - Термограммы образцов ГПМ AgI-SiO₂, полученных методом «МПФ» на Aerosil 380, при [Ag]/[Si]=0,080

Согласно данным РФА после высокотемпературного воздействия происходит частичное сохранение кристаллической формы иодида серебра *Iodargyrite* для ГПМ AgI-SiO₂ на мезофазных мезопористых матрицах МСМ-48, МСМ-41. С учетом результатов ТГА количество сохраненного иодида серебра в составе ГПМ AgI-SiO₂ составляет не менее 10-15 масс. %. Отмечено появление в составе ГПМ восстановленного серебра, о чем свидетельствуют характеристические пики на рентгенограммах (рефлексы при $2\theta = 38^\circ$ и 44°) (рис. 5.5-5.7), а также изменение цвета порошкового материала – приобретение серого оттенка. Для порошковых материалов, синтезированных методом «МПФ» на SBA-15, характерно полное разрушение иодида серебра до металлического серебра. Помимо кристаллической структуры *Iodargyrite* в составе ГПМ AgI-SiO₂, полученных методом «МПФ» на МСМ-48 и МСМ-41, отмечено наличие формы *Miersite*. для ГПМ AgI-SiO₂ на МСМ-48. Средний размер кристаллитов, рассчитанного согласно уравнению Селякова-Шеррера, составляет 6,30 нм для ГПМ на МСМ-48, 4,93 нм для МСМ-41.

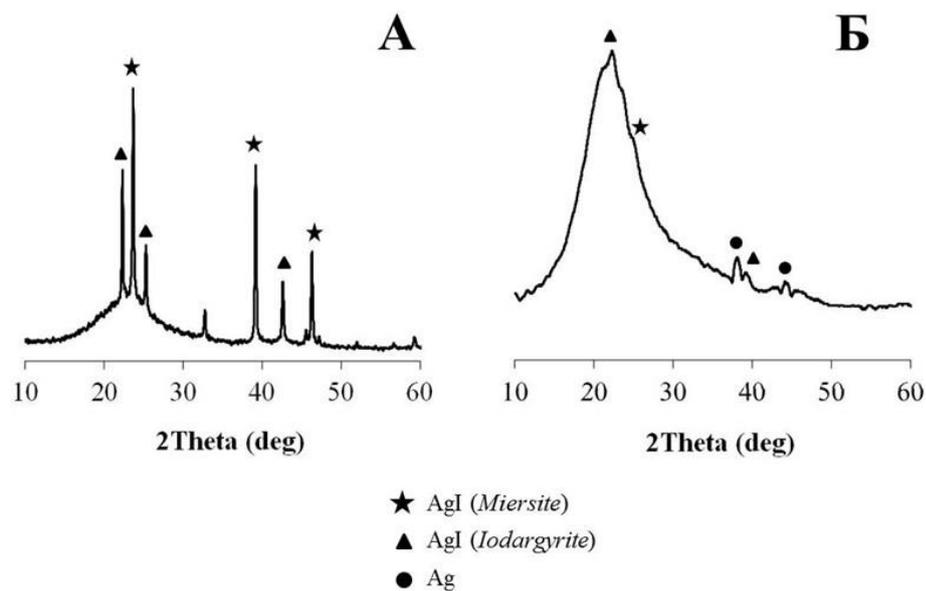


Рисунок 5.5 – Рентгенограммы образцов ГПМ AgI-SiO₂, полученных методом «МПФ» на МСМ-48, при [Ag]/[Si]=0,080:

А – до термического воздействия, Б – после термического воздействия

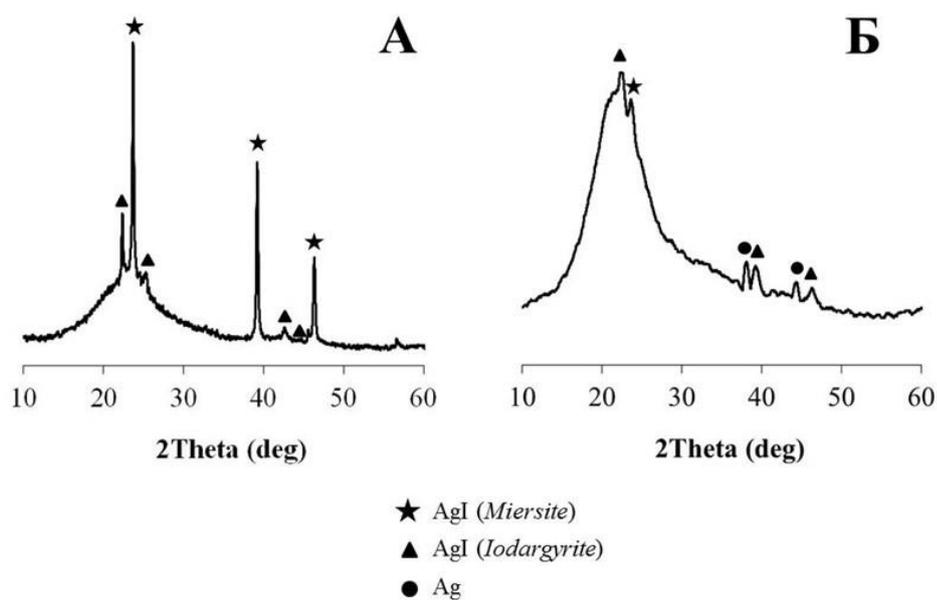


Рисунок 5.6 – Рентгенограммы образцов ГПМ AgI-SiO₂, полученных методом «МПФ» на МСМ-41, при [Ag]/[Si]=0,080:

А – до термического воздействия, Б – после термического воздействия

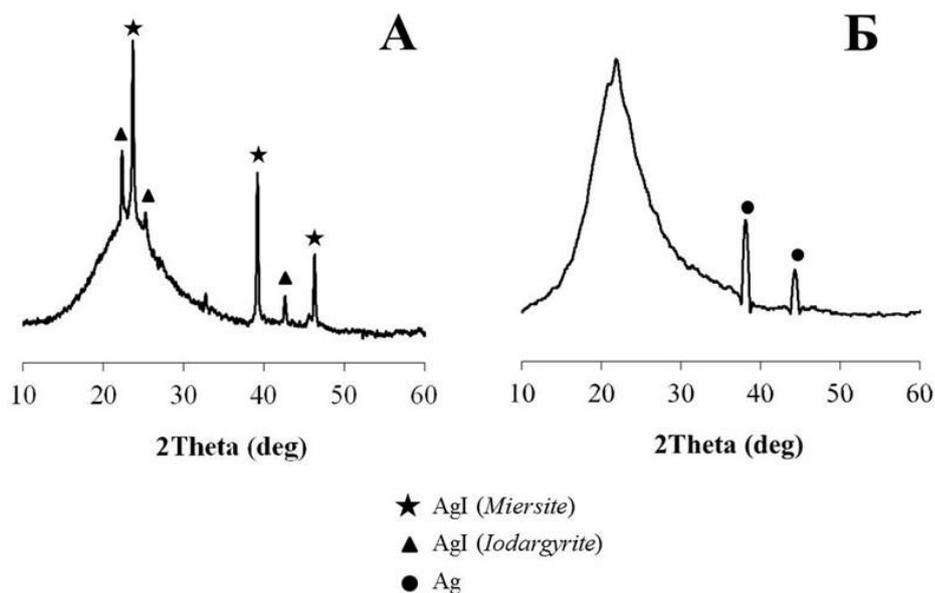


Рисунок 5.7 – Рентгенограммы образцов ГПМ AgI-SiO₂, полученных методом «МПФ» на SBA-15, при [Ag]/[Si]=0,080:

А – до термического воздействия, Б – после термического воздействия

Исследование термоустойчивости ГПМ на основе Aerosil 380, синтезированных методом «МПФ», показало, что после выдержки образца AgI-SiO₂ с соотношением [Ag]/[Si]=0,080 при температуре 1000 °С в течение 10 мин в его составе происходит полное разрушение кристаллического иодида серебра с образованием серебра (рис. 5.8).

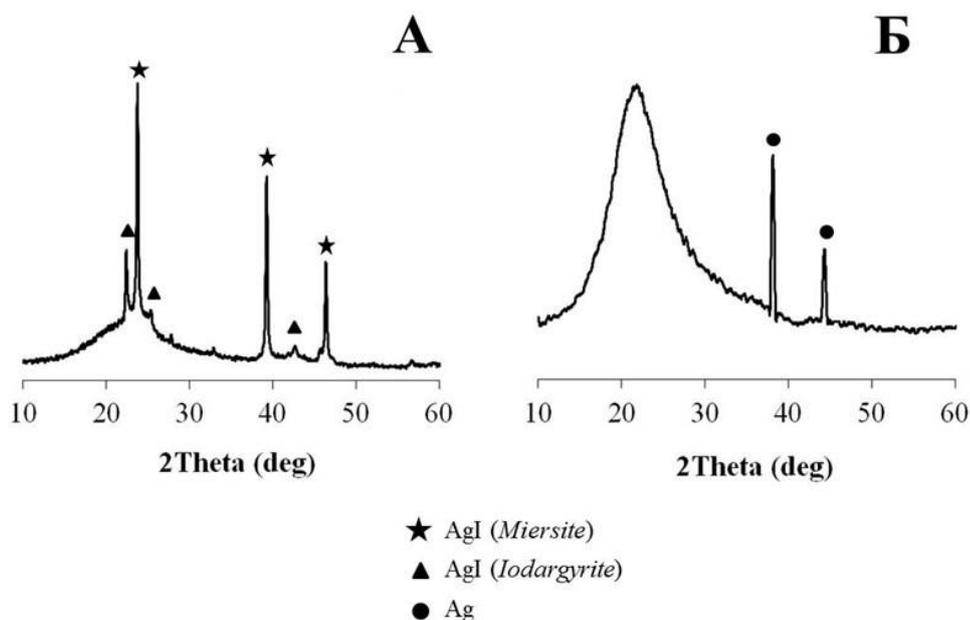


Рисунок 5.8 – Рентгенограммы образцов ГПМ AgI-SiO₂, полученных методом «МПФ» на Aerosil 380, при [Ag]/[Si]=0,080:

А – до термического воздействия, Б – после термического воздействия

5.2. Термоустойчивость гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 , полученных методом «Гидротермальный темплатный синтез»

Исследование термической устойчивости ГПМ AgI-SiO_2 , синтезированных методом «ГТС», при воздействии высоких температур ($1000\text{ }^\circ\text{C}$) показало (рис. 5.9-5.11), что сохранение кристаллического иодида серебра в γ , β и α – форме происходит при соотношении $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,080$, т.е. при концентрациях, позволяющих сформироваться кристаллам иодида серебра в начальных условиях синтеза. Результаты ДСК-анализа показали отсутствие пика, характеризующего плавление иодида серебра. Отмечено, что при температурах выше $800\text{ }^\circ\text{C}$ происходит возгонка йода и частичное разрушение иодида серебра. Установлено, что общая потеря веса образцов ГПМ AgI-SiO_2 составляет около 10 масс. %.

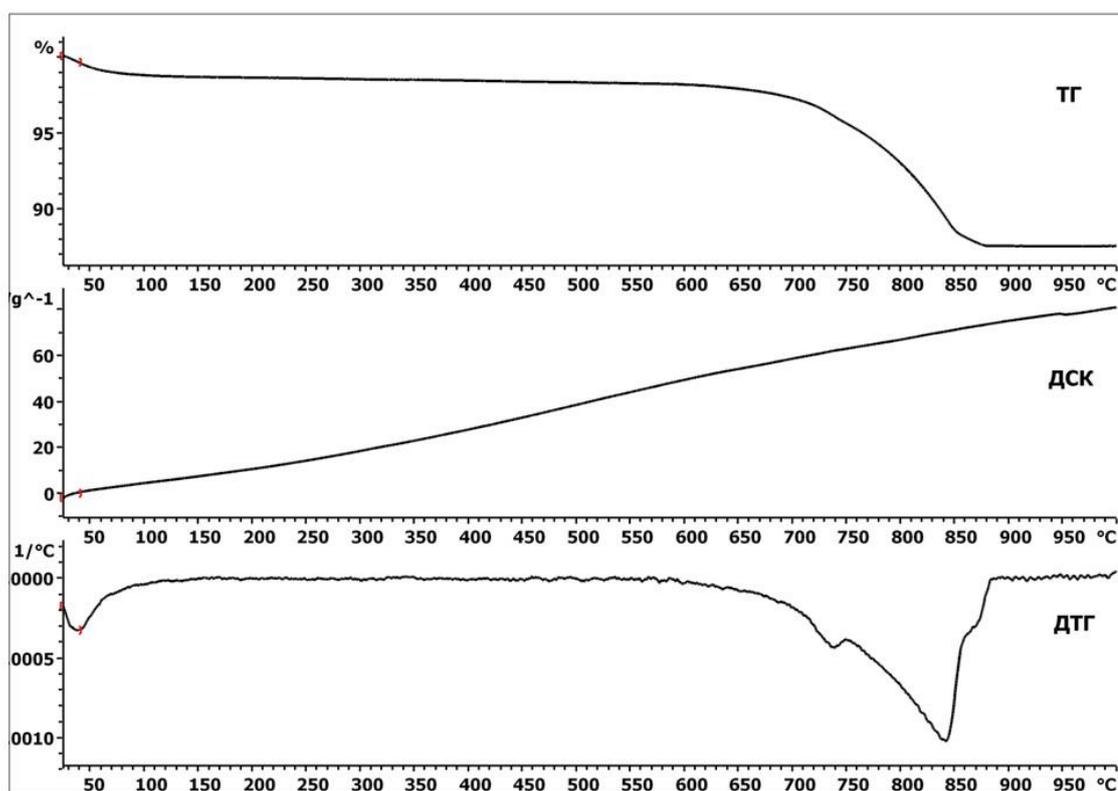


Рисунок 5.9 - Термограммы образцов ГПМ AgI-SiO_2 , полученных методом «ГТС» на МСМ-48, при $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,080$

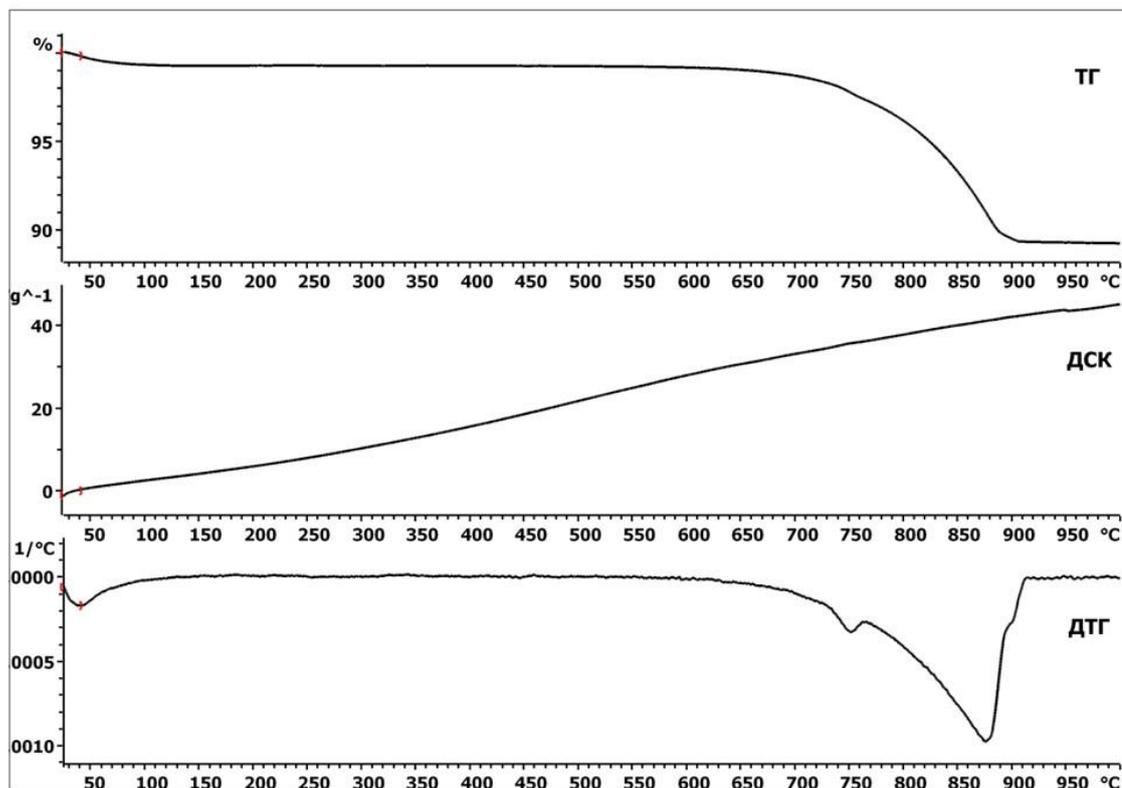


Рисунок 5.10 - Термограммы образцов ГПМ AgI-SiO₂, полученных методом «ГТС» на МСМ-41, при [Ag]/[Si]=0,080

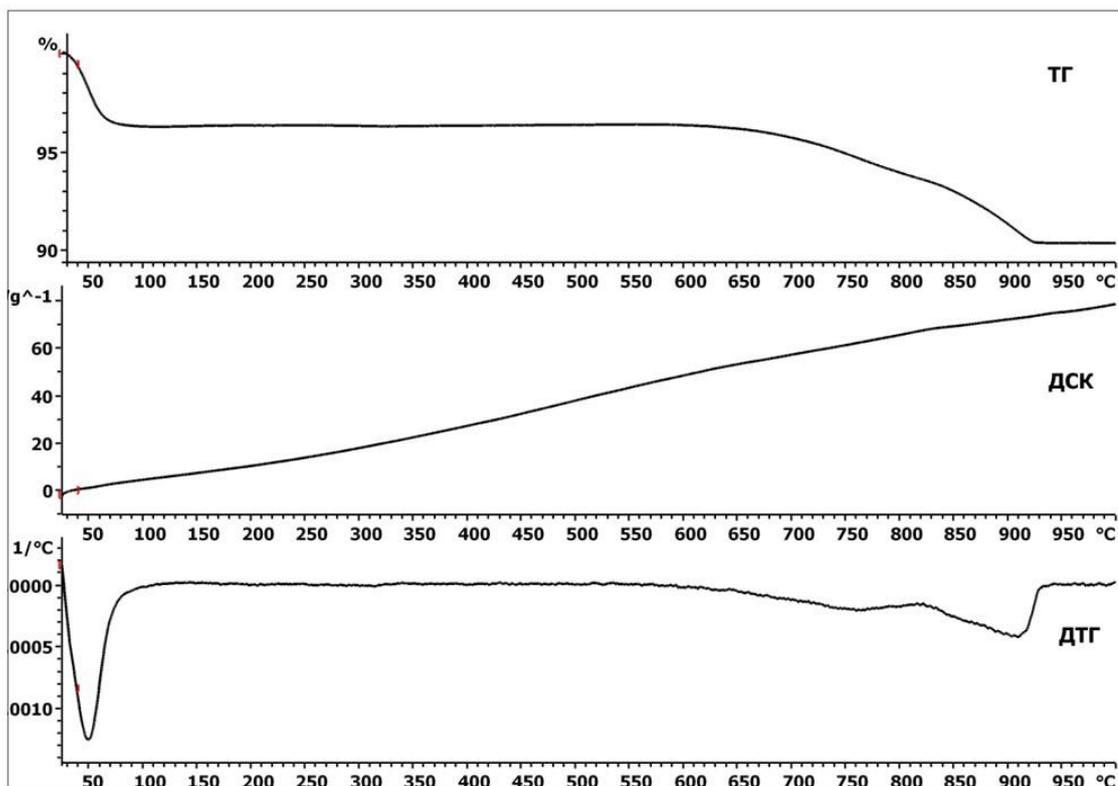


Рисунок 5.11 - Термограммы образцов ГПМ AgI-SiO₂, полученных методом «ГТС» на SBA-15, при [Ag]/[Si]=0,080

Присутствие кристаллического иодида серебра в составе образцов ГПМ AgI-SiO₂ подтверждено методом РФА (рис. 5.12-5.14). Из полученных результатов видно, что сохранение кристаллического иодида серебра наблюдается для ГПМ AgI-SiO₂ на основе диоксида кремния семейства МСМ: МСМ-48 и МСМ-41, как и в случае ГПМ, синтезированных методом «МПФ» (глава 5.1) Для образца ГПМ AgI-SiO₂ на SBA-15 отмечено появление металлического серебра в составе гибрида (характеристические рефлекссы при $2\Theta = 38^\circ$ и 44°).

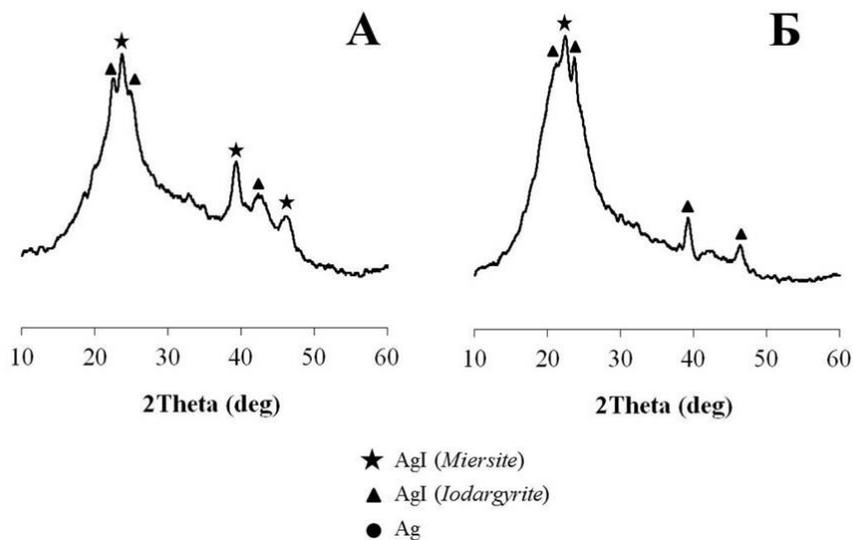


Рисунок 5.12 – Рентгенограммы образцов ГПМ AgI-SiO₂, полученных методом «ГТС» на МСМ-48, при [Ag]/[Si]=0,080:

А – до термического воздействия, Б – после термического воздействия

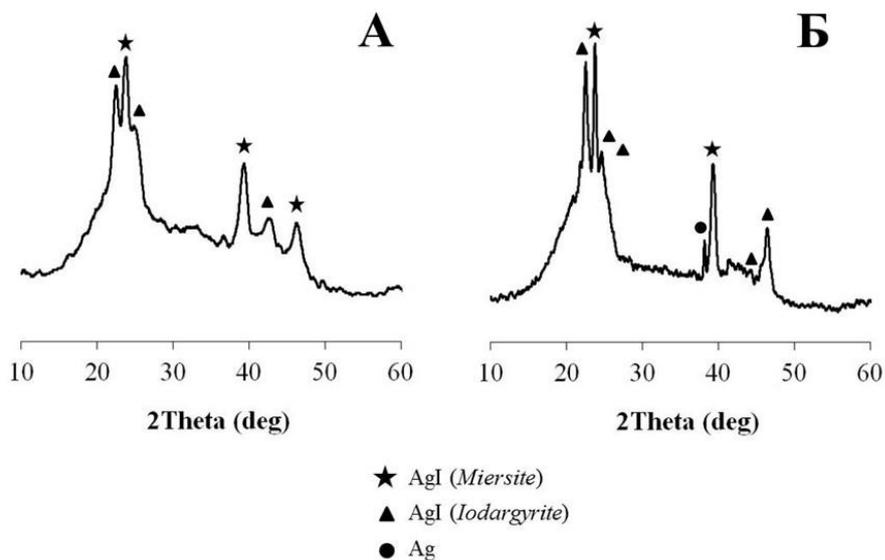


Рисунок 5.13 – Рентгенограммы образцов ГПМ AgI-SiO₂, полученных методом «ГТС» на МСМ-41, при [Ag]/[Si]=0,080:

А – до термического воздействия, Б – после термического воздействия

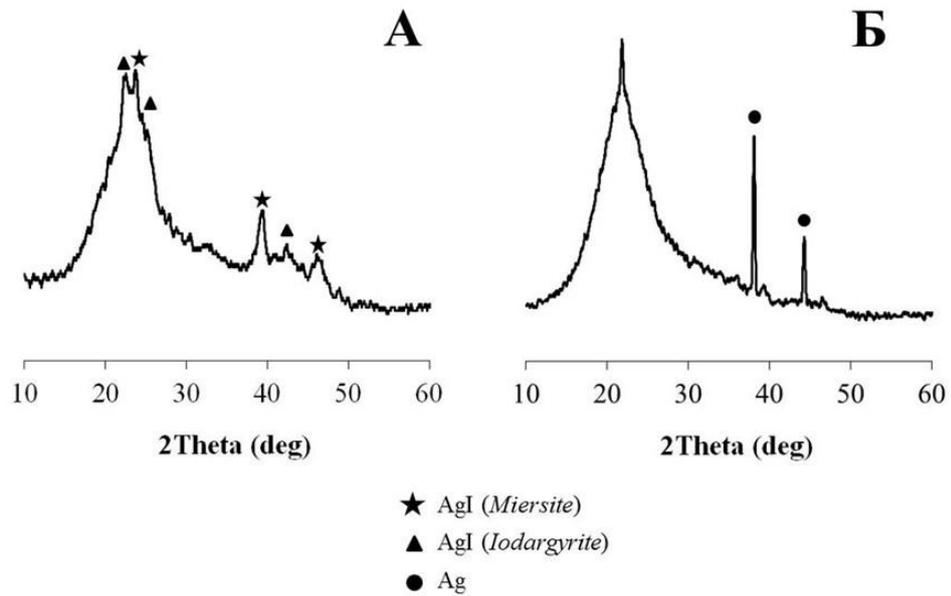


Рисунок 5.14 – Рентгенограммы образцов ГПМ AgI-SiO₂, полученных методом «ГТС» на SBA-15, при [Ag]/[Si]=0,080:

А – до термического воздействия, Б – после термического воздействия

Рассчитанный размер кристаллитов в образцах ГПМ AgI-SiO₂ после термического воздействия составляет 6,19 нм для MCM-48 и 16,81 нм – для MCM-41.

5.3. Выводы по главе

В ходе выполнения исследования установлено, что в независимости от метода синтеза внешний вид образцов ГПМ AgI-SiO₂ после высокотемпературной выдержки соответствует первоначальному рыхлому состоянию. Также отмечено, что термоустойчивость проявляется для образцов ГПМ AgI-SiO₂ при [Ag]/[Si]=0,08.

Сравнение порошков AgI-SiO₂, синтезированных предложенными методами показало, что наибольшей термоустойчивостью обладают ГПМ AgI-SiO₂, полученные методом «ГТС». Так отмечено, что после выдержки при 1000 °С, 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-SiO₂, 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-SiO₂ 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-SiO₂ обладает кристаллической структурой типа *Iodargyrite* (β-форма).

6. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СХЕМ ПОЛУЧЕНИЯ ГИБРИДНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ AgI-SiO₂

Иодид серебра является чрезвычайно эффективным реагентом для борьбы с неблагоприятными атмосферными явлениями. Но его повсеместное применение ограничено стоимостью реагента и его узким температурным интервалом активности. В свою очередь, этот факт сужает перечень неблагоприятных атмосферных явлений, появление и последствия которых необходимо устранять. Повышение ресурса активности иодида серебра может быть достигнуто путем локализации его кристаллов на поверхности инертной матрицы (диоксида кремния), которая способна выполнять дополнительные функции конденсации влаги и создания нисходящих потоков (глава 4). Для достижения этой цели разработаны технологические схемы получения гибридного порошкового материала AgI-SiO₂.

6.1. Технологическая схема получения иодида серебра

В настоящее время существует несколько способов получения галогенидов серебра [210, 219, 222]. Известно, что традиционная технологическая схема получения AgI представляет собой ряд последовательных стадий (рис. 6.1, 6.2). В начале процесса в течение 0,5 ч осуществляется приготовление водных растворов предшественников – AgNO₃ и KI с массовым содержанием 20,0 масс. % и 22,5 масс. % соответственно и при интенсивности смешивания 200-300 об/мин, температуре – 20-25 °С.

Далее приготовленные растворы прекурсоров сливаются в реакционную емкость, где в течение 0,5-1,0 ч, при температуре 20-25 °С и интенсивности перемешивания 500-600 об/мин происходит образование суспензии AgI в результате обменной реакции между прекурсорами.

После, полученная суспензия частиц AgI вместе с побочными примесями (непрореагировавшими AgNO₃ и KI) отправляется на стадию фильтрования, позволяющую осуществить промывку полученной полученного продукта. Промывка суспензии AgI осуществляется до нейтрального показателя pH и содержания AgI 70-80 масс. %.

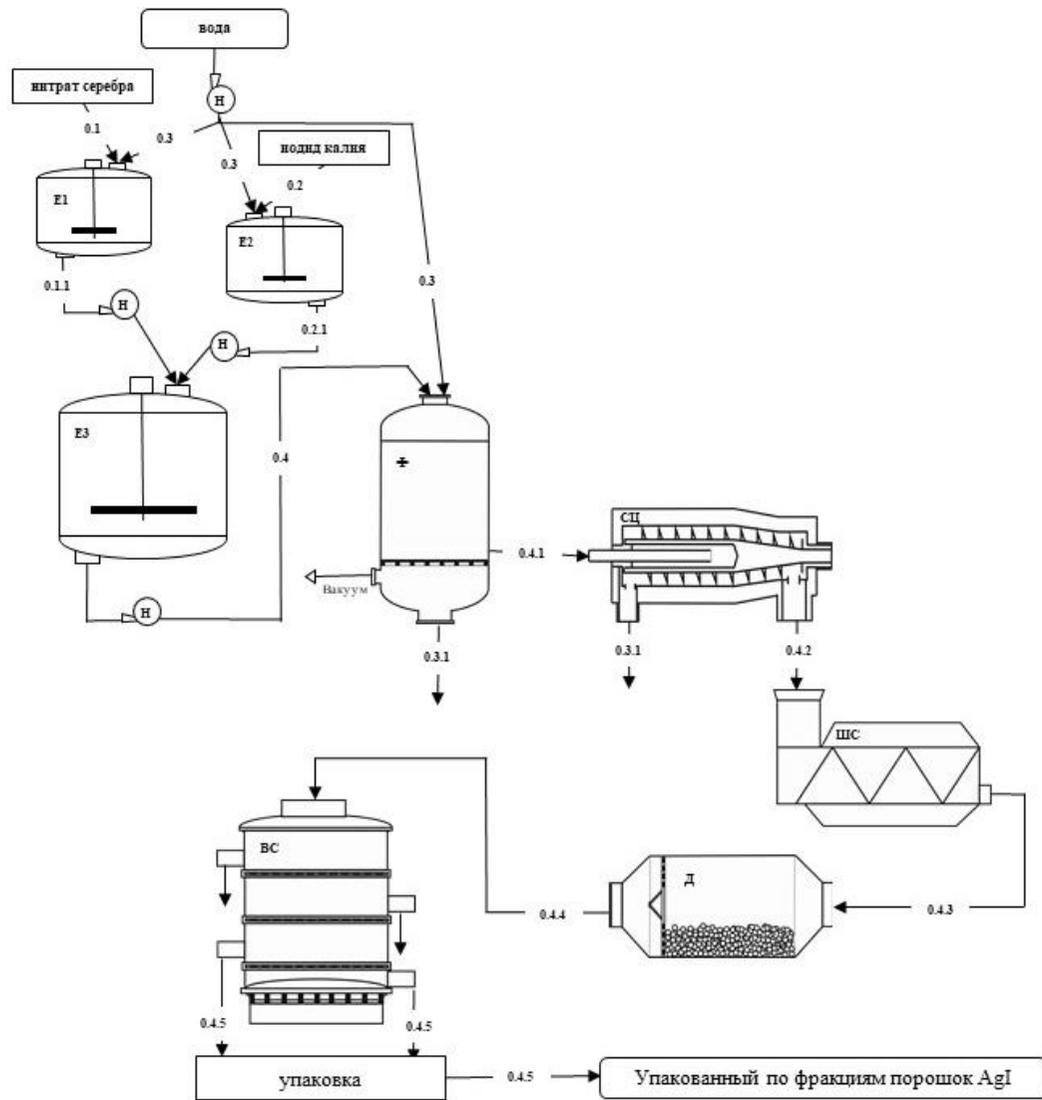
Затем полученная суспензия центрифугируется в режимах 3500-6500 об/мин до получения обезвоженной суспензии с концентрацией AgI 95-98 масс. %.

Далее обезвоженный AgI отправляется на сушку при температуре 110-120 °С в течение 3,0-4,0 ч.

После высушивания до остаточной влажности 0,3-0,5 масс. % крупнодисперсный порошок AgI подвергается дроблению в шаровой мельнице при скорости вращения барабана 700-1000 об/мин, размере шаров 0,1-15 мм и длительности 1,0-1,5 ч.

Размолотый тонкодисперсный порошок AgI отсеивается на виброситах на фракции от 50 мкм до 300 мкм.

Завершающей стадией является упаковка в товарную емкость – темные полимерные мешки.



УСЛОВНОЕ ОБОЗНАЧЕНИ Е	НАИМЕНОВАНИЕ
Е1	емкость с раствором AgNO_3
Е2	емкость с раствором KI
Е3	емкость реакционная
Ф	фильтр вакуумный
СЦ	сепаратор центробежный
ШС	шнековая сушилка
Д	дробилка
ВС	вибросито
Н	насос
УСЛОВНОЕ ОБОЗНАЧЕНИ Е	НАИМЕНОВАНИЕ
0.1	твёрдый AgNO_3
0.1.1	раствор AgNO_3
0.2	твёрдый KI
0.2.1	раствор KI
0.3	деионизированная вода
0.4	суспензия AgI (реакционная)
0.3.1	сточная вода
0.4.1	суспензия AgI
0.4.2	обезвоженный AgI
0.4.3	крупнодисперсный порошок AgI
0.4.4	тонкодисперсный порошок AgI
0.4.5	фракционный порошок AgI

Рисунок 5.1 – Аппаратурная схема получения иодида серебра

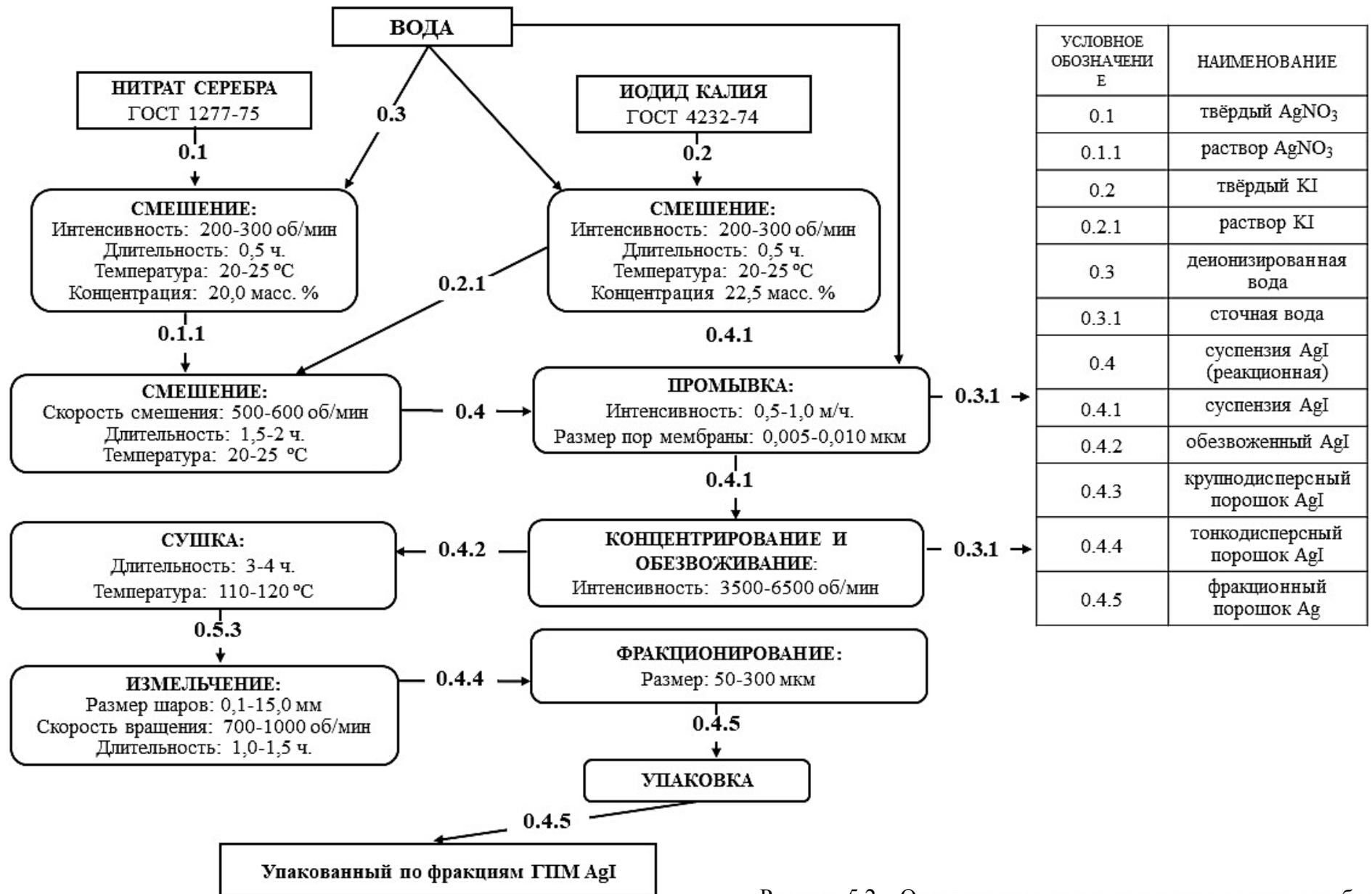


Рисунок 5.2 – Операционная схема получения иодида серебра

6.2. Технологическая схема получения гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂

На основании проведенного литературно-патентного поиска нами разработаны технологические схемы получения твердофазных реагентов для изменения метеорологической обстановки. Предлагаемые нами технологические схемы основаны на модификации кремнеоксидной матрицы кристаллами иодида серебра. Разработанные технологические схемы подразумевают стационарный режим приготовления суспензии ГПМ AgI-SiO₂ из прекурсоров иодида серебра (нитрата серебра и иодида калия) и суспензии сформированной (технологическая схема «МПФ») и раствора несформированной (технологическая схема «ГТС») кремнеоксидной структуры. Принципиально новым моментом разработанных технологических схем является ультразвуковое воздействие при приготовлении суспензии AgI-SiO₂, что позволяет не только повысить дисперсность композита AgI-SiO₂, но и добиться равномерного распределения кристаллов иодида серебра на поверхности агломератов диоксида кремния.

Разработанные технологические схемы включают процессы приготовления суспензии AgI-SiO₂, ее промывание (от непрореагировавшего иодида калия, остатков темплата и т.д.), сушку, дробление, фракционирование и упаковку. Дисперсность гибридного порошкового материала AgI-SiO₂ определяется размерами используемых кремнеоксидных структур. Рассеянные фракции ГПМ AgI-SiO₂ 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-SiO₂ размером более 300 мкм составляет не более 0,75 масс. % от общей массы полученного реагента и может также использоваться для борьбы с туманами. 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-SiO₂ является дисперсность. Параметрами экологического контроля является количество аэрозоля иодида серебра на стадиях сушки и дробления (ПДК р.з. = 0,5 мкг/м³).

6.2.1. Технологическая схема получения гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ методом «Пастоформирование»

Технологическая схема получения гибридного порошкового реагента AgI-SiO₂ методом «МПФ» на основе SiO₂ 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-SiO₂ с использованием готовой кремнеоксидной матрицы. В качестве кремнеоксидной матрицы могут использоваться готовые коммерческие продукты.

Схематическое изображение процесса представлено на рисунках 5.3 и 5.4.

В начале процесса в течение 0,5 ч осуществляется приготовление водных растворов прекурсоров – AgNO₃ и KI с массовым содержанием 0,5-2,25 масс. % и 0,56-2,53 масс. % и при интенсивности перемешивания 200-300 об/мин, температуре – 20-25 °С. Параллельно осуществляется приготовление водной суспензии инертной матрицы (Aerosil 380, MCM-48, MCM-41, SBA-15): концентрация – 5 масс. %, интенсивность перемешивания - 200-300 об/мин, температура - 20-25 °С, длительность – 0,5 ч. В качестве мезофазного мезопористого диоксида кремния могут использоваться готовые коммерческие продукты.

Далее приготовленные растворы предшественников сливаются в реакционную емкость, где в течение 1,5-2,0 ч, температуре 20-25 °С и интенсивности перемешивания 500-600 об/мин и частоте ультразвукового излучения 10-16 кГц происходит образование суспензии AgI-SiO₂ в результате обменной реакции между предшественниками.

После полученная суспензия частиц AgI-SiO₂ вместе с побочными примесями (непрореагировавший AgNO₃ и KI) отправляется на стадию фильтрования, позволяющей осуществить промывку полученной суспензии. Промывка суспензии AgI-SiO₂ осуществляется до нейтрального показателя pH. Завершающий этап фильтрования проводят до образования суспензии AgI-SiO₂ концентрацией до 70-80 масс. %.

Затем полученная суспензия центрифугируется в режимах 3500-6500 об/мин до получения обезвоженной суспензии AgI-SiO₂ (концентрация 95-98 масс. %).

Далее обезвоженный ГПМ AgI-SiO₂ отправляется на сушку при температуре 110-120 ° в течение 3,0-4,0 ч. После высушивания до остаточной влажности 0,3-0,5 масс. % крупнодисперсный порошок AgI-SiO₂ подвергается дроблению в шаровой мельнице при скорости вращения барабана 100-750 об/мин, размере шаров 2,0-120,0 мм и длительности 1,0-1,5 ч. Размолотый тонкодисперсный порошок AgI-SiO₂ рассеивается на виброситах на фракции от 50 мкм до 300 мкм. Завершающей стадией является упаковка в товарную емкость – темные полимерные мешки.

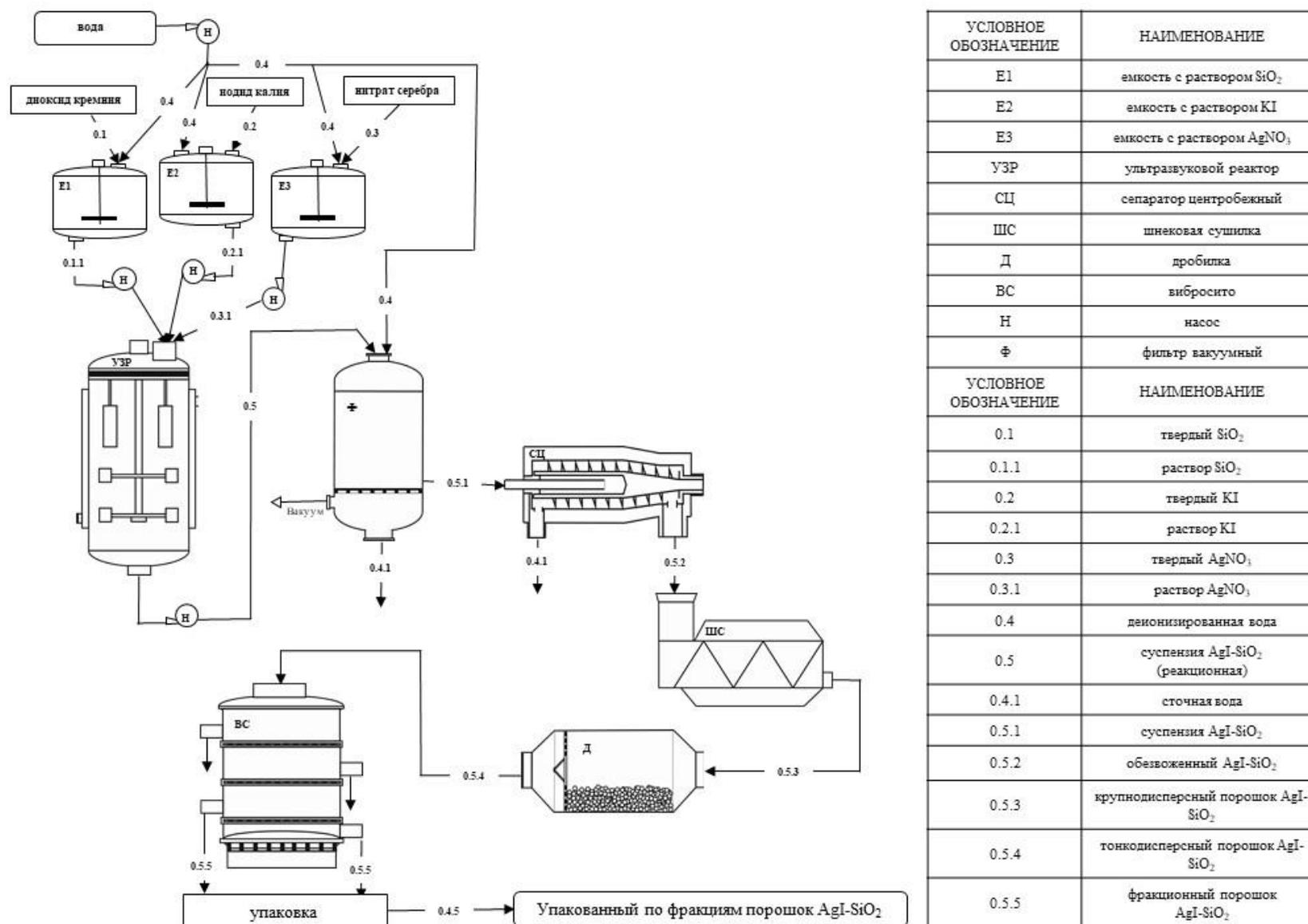


Рисунок 6.3 – Аппаратурная схема получения гибридного порошкового материалов AgI-SiO₂ методом «МПФ»

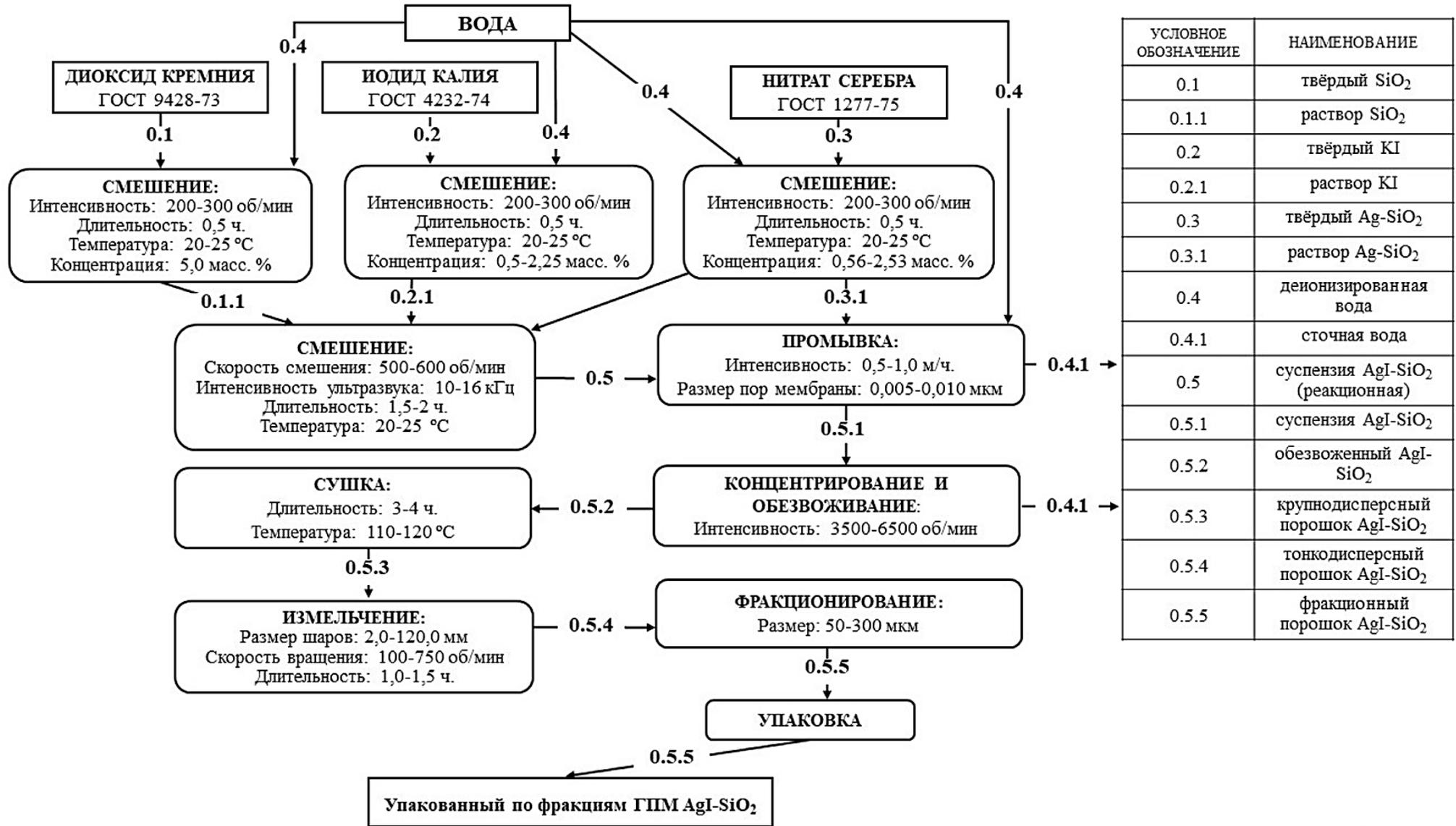


Рисунок 6.4 – Операционная схема получения гибридного порошкового материалов AgI-SiO₂ методом «МПФ»

6.2.2. Технологическая схема получения гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂ методом «Гидротермальная темплатная соконденсация»

Технологическая схема получения гибридного порошкового реагента AgI-SiO₂ методом «ГТС» является «золь-гель» технологией: одновременный процесс темплатной соконденсации оксида кремния и иодида серебра в гидротермальных условиях. Первоначально происходит приготовление раствора прекурсоров кремнеоксидных структур. В качестве темплатов используется катионогенный ПАВ - цетилтриметиламмония бромид (СТАВ, C₁₆H₃₃(CH₃)₃NBr) и неионогенный ПАВ - Pluronic P123 (триблоксополимер состава (EtO)₂₀(PrO)₇₀(EtO)₂₀, где EtO – мономер полиэтиленоксида [-CH₂CH₂O-], PrO – мономер полипропиленоксида [CH(CH₃)CH₂O-]; M_{гср}=5800). В качестве источника диоксида кремния используется тетраэтоксисилан (TEOS, Si(C₂H₅O)₄). Затем в стационарном режиме происходит смешение всех компонентов синтеза ГПМ AgI-SiO₂

В начале процесса при температуре – 20-25 °С в течение 0,5 ч осуществляется приготовление водных растворов предшественников иодида серебра – AgNO₃ и KI с массовым содержанием 0,5-2,25 масс. % и 0,56-2,53 масс. % при интенсивности перемешивании (200-300 об/мин).

Приготовление растворов темплатов осуществляется при температуре 25-40 °С и перемешивании – 600 об/мин в следующих мольных соотношениях:

- [H₂O]/[C₂H₅OH]/[СТАВ]/[NH₄OH] = 100/28/0,3/10,5 - для MCM-41;
- [H₂O]/[СТАВ]/[NaOH] = 100/0,4/0,4 - для MCM-48;
- [H₂O]/[Pluronic P123]/[HCl] = 41/0,017/3,45 - для SBA-15.

Затем в приготовленные растворы темплатов при постоянном перемешивании медленно добавляется тетраэтоксисилан, выдерживая пропорции:

- [СТАВ]/[TEOS] = 0,2 - для MCM-41;
- [СТАВ]/[TEOS] = 0,4 - для MCM-48;
- [Pluronic P123]/[TEOS] = 0,017 - для SBA-15.

Растворы прекурсоров иодида серебра добавляются в реакционную смесь после источника кремния - TEOS.

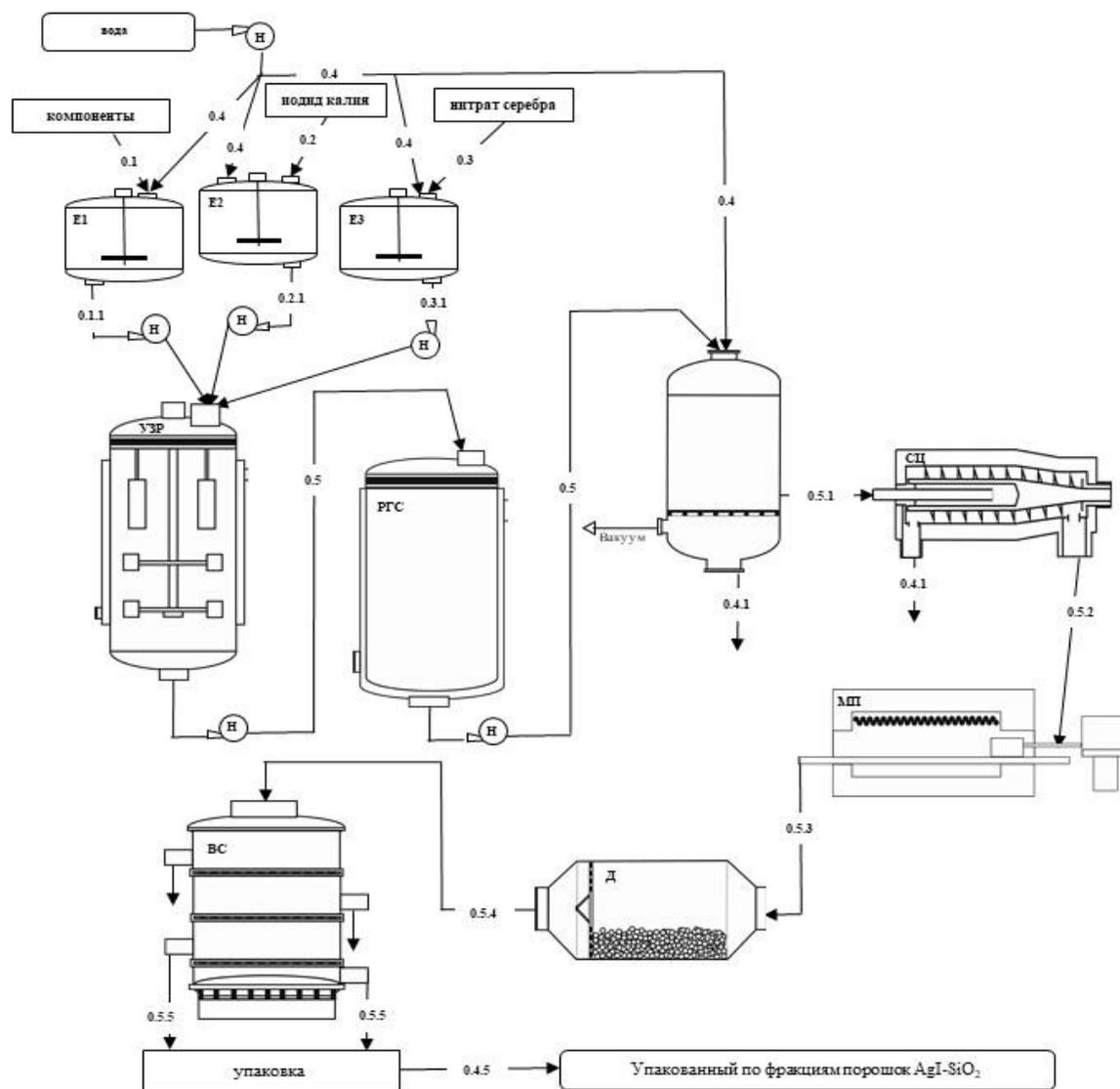
Реакционная смесь при постоянном перемешивании (600 об/мин), частоте ультразвукового излучения 10-16 кГц и температуре 30-45 °С выдерживается в течение 1 часа. Далее, содержимое реактора помещается в футерованный автоклав. Гидротермальный синтез происходит 90-120 °С на протяжении 24-48 часов. Далее

синтезированный порошок отфильтровывают при постоянном промывании дистиллированной водой для удаления побочных продуктов реакции. Затем отфильтрованный осадок высушивается в сушильном шкафу при 80-105 °С. Удаление темплата происходит в муфельном шкафу в течение 5 часов при 650 °С.

После высушивания до остаточной влажности 0,3-0,5 масс. % крупнодисперсный порошок AgI-SiO_2 подвергается дроблению в шаровой мельнице при скорости вращения барабана 100-750 об/мин, размере шаров 2,0-120,0 мм и длительности 1,0-1,5 ч.

Размолотый тонкодисперсный порошок AgI-SiO_2 отсеивается на виброситах на фракции от 50 мкм до 300 мкм.

Завершающей стадией является упаковка в товарную емкость – темные полимерные мешки.



УСЛОВНОЕ ОБОЗНАЧЕНИЕ	НАИМЕНОВАНИЕ
Е1	Емкость с раствором компонентов для гидротермального синтеза
Е2	Емкость с раствором KI
Е3	Емкость с раствором AgNO ₃
УЗР	Ультразвуковой реактор
РГС	Реактор гидротермального синтеза
СЦ	Сепаратор центробежный
МП	Муфельная печь
Д	Дробилка
ВС	Вибросито
Н	Насос
Ф	Фильтр вакуумный
УСЛОВНОЕ ОБОЗНАЧЕНИЕ	НАИМЕНОВАНИЕ
0.1	Компоненты гидротермального синтеза
0.1.1	раствор SiO ₂
0.2	твердый KI
0.2.1	раствор KI
0.3	твердый AgNO ₃
0.3.1	раствор AgNO ₃
0.4	Деионизированная вода
0.5	Суспензия AgI-SiO ₂ (реакционная)
0.4.1	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 6.5 – Аппаратурная схема получения гибридного порошкового материалов AgI-SiO₂ методом «ГТС»

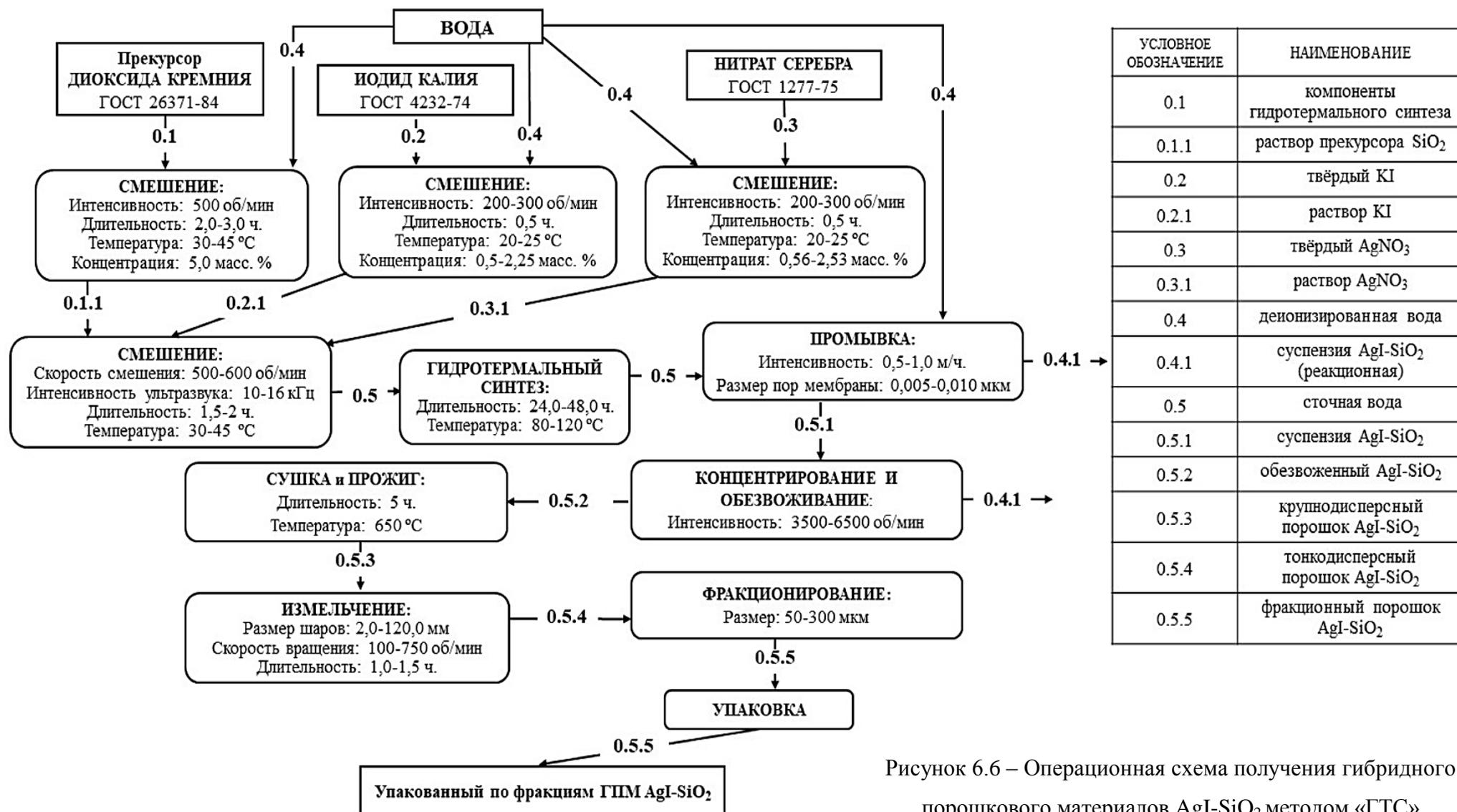


Рисунок 6.6 – Операционная схема получения гибридного порошкового материалов AgI-SiO₂ методом «ГТС»

6.3. Технико-экономическая оценка эффективности результатов внедрения технологических схем получения гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂

Экономический результат внедрения новой технологии получения гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂, используемых для изменения метеорологической обстановки, может быть рассчитан по следующей формуле 6.1:

$$\mathcal{E} = (Z_1 - Z_2) * A, \quad (6.1)$$

где: \mathcal{E} – годовой экономический эффект, руб.;

Z_1 – приведенные затраты на единицу массы порошкового реагента по традиционной технологии, руб.;

Z_2 – приведенные затраты на единицу массы порошкового реагента изделия по разработанной технологии, руб.;

A – годовой объем производства порошкового реагента по технологии.

В общем случае, расчет приведенных затрат Z_i осуществляется по формуле 6.2:

$$Z_i = C_i + E_H * K_i, \quad (6.2)$$

где: C_i – себестоимость единицы массы порошкового реагента, руб.

K_i – капитальные вложения, необходимые для реализации выбранного варианта технологии, руб.;

E_H – нормативный коэффициент эффективности, отражающая окупаемые в течении одного года вложения (принимается равным 0,15-20).

Подставляя формулу 5.2 в 5.1, получается итоговая формула для расчета экономического эффекта (6.3):

$$\mathcal{E} = (C_1 - C_2) * A + (K_1 - K_2) * E_H * A, \quad (6.3)$$

Результаты расчета представлены в таблице 6.1.

Таблица 6.1 – Годовой экономический эффект от внедрения разработки получения гибридных порошковых материалов AgI-SiO₂

№	Показатель	Обозначение	Единица измерения	Традиционная технологическая схема	Технологическая схема «МПФ»	Технологическая схема «ГТС»
1	Выпуск продукции	A	тонн/год	5	5	5
2	Себестоимость продукции	C_i	руб./1 тонн	839700	53502,20	59082,20
2.1	Сырье и основные материалы:		тыс. руб./1 тонн	38570	20542,15	21022,15
2.1.1	Пирогенный диоксид кремния Aerosil 380		тыс. руб.	-	880	-
2.1.2	Нитрат серебра		тыс. руб.	32300	19380	19380
2.1.3	Иодид калия		тыс. руб.	6270	282,2	282,15
2.1.4	Тетраэтилортосиликат		тыс. руб.	-	-	500
2.1.5	Темплаты		тыс. руб.	-	-	860
2.2	Энергетические затраты		тыс. руб./1 тонн	34650	21700	26780
2.3	Трудозатраты		тыс. руб./1 тонн	10750	10750	10750
3	Капитальные вложения	K_i	тыс. руб.	470	510	530
3.1	Новое оборудование		тыс. руб.	-	280	340
3.2	Проведение научно-исследовательских работ		тыс. руб.	-	230	190
4	Экономический эффект	\mathcal{E}	тыс. руб./год	-	151893	124346,50

Снижение себестоимости выпуска единицы синтезированного порошкового материала по сравнению со стоимостью реагента, полученного традиционной технологической схемой, преимущественно связано с уменьшением затрат на дорогостоящие компоненты сырья.

Для реализации новых технологических схем получения ГПМ AgI-SiO_2 потребуется исключение из производственной линии части аппаратов и добавление в производственную линию нового оборудования, что предусмотрено в увеличении величины капитальных вложений.

6.4. Сравнительная оценка характеристических особенностей иодида серебра, полученная различными технологическими схемами

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. Установлено, что технологические схемы «МПФ» и «ГТС» позволяют повысить термостойкость иодида серебра до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и повысить диапазон его осадкопреобразующей активности до положительных температур (табл. 6.2).

Таблица 6.2 – Усредненные характеристические особенности иодида серебра, полученного традиционной технологией и разработанными способами (при $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,080$)

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 термостабильности, $^\circ\text{C}$	до 700	до 1000	до 1000
Диапазон активности, $^\circ\text{C}$	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. Иодид серебра обладает полиморфизмом кристаллической решетки: γ -форма – структура цинковой обманки, β -форма – структура вюрцита, α – объемноцентрированная кубическая упаковка. Температура фазовых переходов составляет $136\text{ }^\circ\text{C}$ для перехода $\gamma \rightarrow \beta$ и $147\text{ }^\circ\text{C}$ для $\beta \rightarrow \alpha$. Наличие пика теплопоглощения является качественной характеристикой, обуславливающей наличие той или иной кристаллической формы. Отмечено, что в готовом ГПМ AgI-SiO_2 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.

Несмотря на то, что метод «Гидротермального темплатного синтеза» позволят 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.

Перспективность использования гибридов AgI-SiO_2 в качестве осадкопреобразующего реагента продемонстрирована расчетным путем. Ранее экспериментальным путем уже было доказано, что иодид серебра в составе ГПМ AgI-SiO_2 , синтезированного методами «ГТС» на основе MCM-48 и MCM-41, сохраняет кристаллическую структуру после нагревания до $1000\text{ }^\circ\text{C}$ при соотношении $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,080$ (глава 3). Расчет количества иодида серебра, оставшегося после нагревания до $1000\text{ }^\circ\text{C}$, выполнен с использованием программного обеспечения «Терра. Химическое и фазовое равновесие многокомпонентных систем». Результаты расчета представлены на рисунке 5.7. В качестве образца сравнения выбраны чистый иоди серебра и механическая смесь иодида серебра и иодата меди (глава 1.2.2) [68-81].

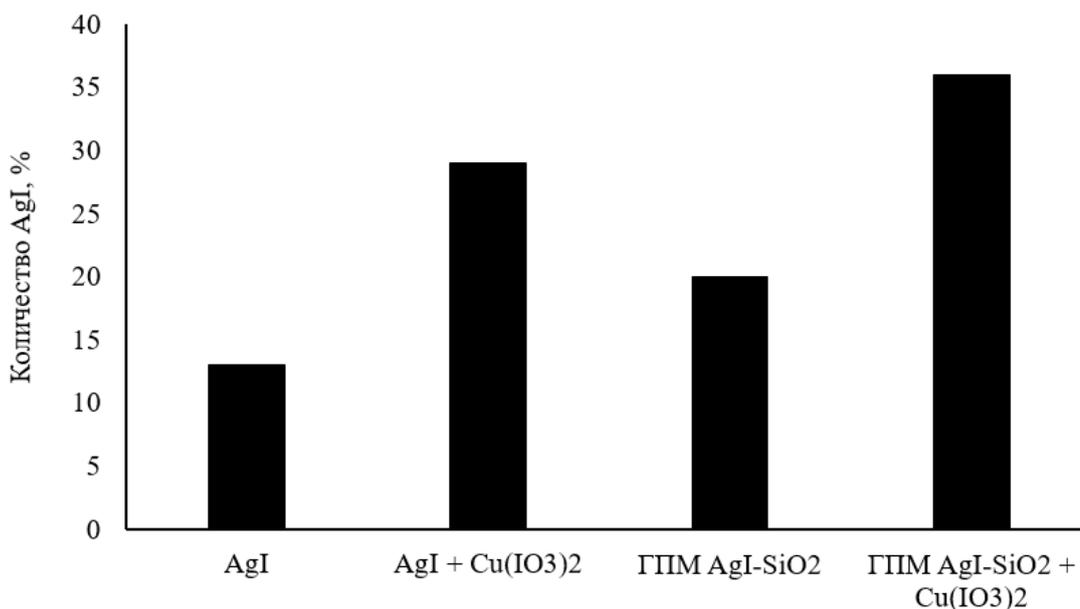


Рисунок 6.7 – Относительное содержание иодида серебра после термовоздействия (по результатам расчета)

Расчетным путем установлено, что ГПМ AgI-SiO_2 после нагревания позволяет сохранить количество иодида серебра до 2 раз больше, чем при использовании чистого иодида серебра. Совместное использование иодата меди и ГПМ AgI-SiO_2 ,

синтезированного любой из предложенной технологической схемы, позволяет увеличить выход иодида серебра с 13 % до 36 %.

Иодид серебра, полученный по традиционной технологической схеме, 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.

6.4. Выводы по главе

Предложены технологические схемы получения гибридных порошковых материалов, проявляющие активность в отношении изменения метеорологических условий. Предлагаемые технологические схемы основаны на непосредственном формировании иодида серебра в присутствии кремнеоксидной структуры при постепенном высушивании (технологическая схема «МПФ») или при гидротермальном темплатном синтезе (технологическая схема «ГТС»). Разработанные технологические схемы создания ГПМ AgI-SiO_2 , опираясь на основной способ получения иодида серебра из нитрата серебра и иодида калия, предусматривают сохранение стадий приготовления растворов предшественников иодида серебра.

Принципиально новыми, в случае получения ГПМ AgI-SiO_2 по технологической схеме «МПФ», являются: стадия синтеза кремнеоксидной матрицы с заданными свойствами и стадия приготовления пастообразной смеси растворов прекурсоров иодида серебра с инертной кремнезёмной матрицей.

В случае получения ГПМ AgI-SiO_2 по технологической схеме «ГТС», новыми являются: стадия введения растворов прекурсоров иодида серебра в процессе синтеза кремнеоксидной матрицы, последующая стадия выдержки реакционной смеси в гидротермальных условиях в течении 24-48 часов, стадии сушки и прокаливания осадка.

Введение в технологические схемы операции ультразвукового воздействия на реакционную среду AgI-SiO_2 , позволяет не только повысить дисперсность композита AgI-SiO_2 , но и добиться равномерного распределения кристаллов иодида серебра на поверхности агломератов диоксида кремния.

Показан положительный экономический эффект от использования разработанных технологических схем. Преимущество предлагаемых способов синтеза заключается в том, что использование инертной матрицы повышает суммарный выход частиц из единицы сырьевых компонентов.

Установлено, что иодид серебра, входящий в состав гибридного порошкового материала, полученного разработанными способами, обладает более однородной дисперсностью, выраженным содержанием β -структуры и термоустойчивостью (метод «ГТС»).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны две технологические схемы получения полифункциональных гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 , предназначенных для изменения неблагоприятной метеорологической обстановки, на основе методов пастоформирования «МПФ» и гидротермального синтеза «ГТС».

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.

Определён рецептурный состав, оптимизированы технологические параметры и приведены технологические схемы получения гибридных порошковых материалов AgI-SiO_2 , предназначенных для улучшения конденсационной и льдообразующей активности.

Показано, что соотношение $[\text{Ag}]/[\text{Si}]$, при котором инициируется кристаллообразование целевой льдообразующей фазы $\beta\text{-AgI}$ в составе ГПМ AgI-SiO_2 , определяется методом синтеза. Так, при получении AgI-SiO_2 методом «МПФ», независимо от типа инертной матрицы, мольное соотношение компонентов составляет $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,003$. При получении ГПМ AgI-SiO_2 методом «ГТС» мольное соотношение $[\text{Ag}]/[\text{Si}]$, при котором инициируется кристаллизация $\beta\text{-AgI}$, зависит от типа кремнезёмной матрицы. В этом случае, при получении ГПМ, на основе MCM-48, при синтезе необходимо брать количество реактивов, чтобы соблюдалась пропорция $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,045$; на основе диоксида кремния с более крупными порами MCM-41 и SBA-15 - $[\text{Ag}]/[\text{Si}]=0,08$.

Методом атомно-адсорбционной спектроскопии определено, что содержание иодида серебра (от расчетного количества) в составе ГПМ AgI-SiO_2 , синтезированного методом «ГТС» составляет не менее 70 %, «МПФ» – не менее 90 %.

Отмечено, что структурно-текстурные свойства, морфологические особенности и реологические свойства порошковых материалов AgI-SiO_2 характеризуются особенностями используемых кремнеоксидных матриц и не зависят от метода получения самих порошков.

Установлено, предложенные технологические схемы синтеза позволяют получать гибридные реагенты AgI-SiO_2 , обладающие высокой степенью сыпучести, хорошей распыляемостью, минимальной слеживаемостью и влагопоглощением не более 30,0 мас. % в статических условиях (при хранении).

Показано, что синтезированные ГПМ AgI-SiO_2 активны в отношении разрушения теплых и переохлажденных туманов. Отмечено, что эффективность ГПМ AgI-SiO_2 при

разрушении туманов определяется особенностями кремнеоксидных матриц и зависит от соотношения $[Ag]/[Si]$ в составе реагентов.

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 $AgI-SiO_2$ способствует смещению равновесия в сторону образования β -формы при формировании иодида серебра. Показано, что получение гибридных порошковых материалов $AgI-SiO_2$ 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 путём.

Установлено, что термоустойчивостью обладают гибридные порошковые материалы, синтезированные на инертной матрице типа МСМ: МСМ-48 и МСМ-41. Наибольшая термоустойчивость характерна для образцов гибридов $AgI-SiO_2$, синтезированных методом «Гидротермальная темплатная соконденсация».

Определено, что разработанные технологии синтеза гибридного порошкового материала $AgI-SiO_2$ 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.

Лабораторией ФГБУ «Центральная аэрологическая обсерватория» (г. Долгопрудный, М.О.) подтверждена эффективность разработанных гибридных порошковых материалов $AgI-SiO_2$ в разрушении переохлажденного водного тумана.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ГПМ – гибридный порошковый материал

САП – суперабсорбирующий полимер

MCM - Mobil Crystalline Materials

SBA - Santa Barbara Amorphous

СТАВ – цетилтриметиламмоний бромид

СТАН – цетилтриметиламмоний гидроксид

TEOS - тетраэтоксисилан

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия

EDAX – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

ДСР – динамическое светорассеяние

РФА – рентгенофазовый анализ

ТГА – термогравиметрический анализ

ASAP - Анализаторы удельной поверхности и пористости адсорбционные

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

УФ – ультрафиолетовое излучение

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1.Фролов, А.В. Современная российская гидрометеорологическая служба: новации и точки роста / А.В. Фролов // Труды VII Всероссийского метеорологического съезда, 7-9 июля 2014 г., Санкт-Петербург. Пленарный доклад. – СПб.: ООО «Д'АРТ», 2015. – С. 9-31.
- 2.Козлов, В. Искусственное регулирование осадков / В. Козлов, Н. Емельянова, Н. Коршун – LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. – 362 с.
- 3.Козлова Н. А. Оценивание ресурсов облачности над центральным районом европейской территории России в задачах активных воздействий: диссертация ... кандидата географических наук: 25.00.30. – Санкт-Петербург, 2019. – 173 с.
- 4.Доронин А.П. Воздействия на атмосферные процессы и явления. Учебное пособие. – СПб.: ВКА имени А.Ф.Можайского, 2014. – 293 с.
- 5.В.О. Тапасханов, А.Д. Тебуев // Доклады Всероссийской конференции по физике облаков и активным воздействиям на гидрометеорологические процессы, 23-25 октября 2001 г., Нальчик – Санкт-Петербург, Гидрометеиздат, 2005. – С. 67-85.
- 6.Аудиторский центр Оценка Рисков: сайт. Москва, 2002. URL: <http://www.audit-center.biz/katastroph.html> (дата обращения 28.08.2021).
- 7.Абшаев, М.Т. Состояние и перспективы развития работ по активным воздействиям в Российской Федерации и за рубежом / М.Т. Абшаев, А.М. Абшаев, А.М. Малкарова // Труды VII Всероссийского метеорологического съезда, 7-9 июля 2014 г., Санкт-Петербург. Пленарный доклад. – СПб.: ООО «Д'АРТ», 2015. – С. 151-174.
- 8.Бурцев, И.И. Создание и внедрение технологий активных воздействий в СССР / И.И. Бурцев // Очерки и истории активных воздействий на метеорологические процессы в СССР и на постсоветском пространстве. – СПб.: РГГМУ, 2017. – С. 25-60.
- 9.Калов Х. М., Калов Р. Х. Физические основы, методы и средства активных воздействий на грозово-градовые облака и туманы. – Нальчик. : Печатный двор, 2010. – 297 с.
- 10.Зайцев, В.А. Возможности и пути создания полей искусственных облаков / В.А. Зайцев, Б.П. Кудрявцев, А.А. Ледохович // Метеорология и гидрология. – 1977. – №3. – С. 3-9.
- 11.РД 52.04.674-2006 Руководство по искусственному вызыванию осадков для охраны лесов от пожаров.
- 12.РД 52.11.637-2012 Проведение работ по искусственному увеличению атмосферных осадков самолетными методами.

13. Атлас облаков / Федер. служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет), Гл. геофиз. обсерватория им. А.И. Воейкова ; [Д. П. Беспалов и др. ; ред.: Л. К. Сурыгина]. – Санкт-Петербург : Д'АРТ, 2011. – 248 с.
14. Физика облаков и активных воздействий: Сборник / Под ред. Т. Н. Громовой, Ю. А. Довгалюк, Г. Д. Кудашкина. – Ленинград : Гидрометеоиздат, 1983. – 120 с.
15. Боровиков, А.М. Физика облаков. / А.М. Боровиков, И.И. Гайворонский, Е.Г. Зак, В.В. Костарев, И.П. Мазин, В.Е. Минервин, А.Х. Хргиан, С.М. Шметер // Л. Гидрометеоиздат. - 1961. - С. 459.
16. Справочник. Облака и облачная атмосфера. под ред. И.П. Мазина, А.Х. Хргиана. Л., Гидрометеоиздат, 1989, 647с.
17. Мейсон Б.Дж. Физика облаков. Л.: Гидрометеоиздат, 1961.- 541 с
18. Гайворонский, И.И. Результаты опытов воздействия на конвективные облака грубодисперсными порошками. / И.И. Гайворонский, Л.П. Зацепина, Б.И. Зимин // Труды ЦАО. - 1976. - Вып. 104. - С. 49-63.
19. Гайворонский, И.И. Двадцать пять лет исследований в ЦАО в области искусственных воздействий на облака и туманы (обзор). / И.И. Гайворонский, Л.П. Зацепина, Б.И. Зимин, Л.И. Красновская, Н.О. Плауде, А.Д. Соловьев // Труды ЦАО. - 1976. - Вып. 104. - С. 3-23.
20. Диневиц, В.А. Результаты опытов воздействия на кучево-дождевые облака грубодисперсными порошками. / В.А. Диневиц, Л.П. Зацепина, Л.Б. Зонтов, Ю.А. Серегин // Труды ЦАО. - 1980. - Вып. 142. - С.12.
21. Качурин, Л.Г. Физические основы воздействия на атмосферные процессы // Л. Гидрометеоиздат. - 1990. - С.336.
22. Ким, Н.С. Экологические аспекты российских технологий активных воздействий на облака / В.П. Корнеев, А.В. Частухин, Г.Г. Щукин // Ученые записки РГГМУ. - 2016. - №46. - С.91-99.
23. Колосков, Б.П. Современная концепция метеозащиты мегаполисов методами активных воздействий / Б.П. Колосков, В.П. Корнеев, В.В. Петров, Г.П. Берюлев, Б.Г. Данелян // Метеорология и гидрология. – 2010. – №8. – С. 21-32.
24. Доклады Всероссийской конференции по физике облаков и активным воздействиям на гидрометеорологические процессы. Нальчик, 24-28 октября 2011 г. / Под редакцией Л.М. Федченко, М.Т. Абшаева, Х.М. Калова. – Нальчик: ООО «Печатный двор», 2013. – 488 с.

25. Планирование экспериментов по воздействию на облака с целью искусственного регулирования осадков. Составитель Корниенко Е.Е. - Гидрометеорология, сер. Метеорология, Обзорная информация, вып.1, ВНИИГМИ-МЦД, Обнинск, 1979.- 50 с.

26. Сталевич Д.Д. Об оптимальных условиях воздействия на капельные облака с помощью гигроскопических веществ. Тр.ГГО, 1961, вып.117, с.10-25.

27. Частухин А.В. Экспериментальные и теоретические исследования эффективности применения реагентов для воздействий на облака и туманы: диссертация ... кандидата физико-математических наук: 25.00.30. – Нальчик, 2018. – 132 с.

28. Опасные природные процессы : учебник / М. В. Бедило, А. Г. Заворотный, А. Н. Неровных [и др.] / 2-е изд. перераб. и доп. – М. : Академия ГПС МЧС России, 2020. – 308 с.

29. Perez-Diaz J. L., Ivanov O., Peshev Z. Fogs: Physical basis, characteristics properties, and impacts on the environment and human health / J. L. perez-Diaz // Water. – 2017. V. 9. – P. 807 – 828.

30. Кошеленко И.В. Туманы // Тр. УкрНИИ. - 1977. - Вып. 155. -С. 155

31. Chernikov A.A. Fog dispersal. - In.: WMP Report No. 31, technical Document WMO/TD - №.936. - Vol.III. - P.19-32.

32. Serpoley R. Essais d'exploitation des techniques d'ensemencement des nuages surfondus en Montagne // Bull. Observ. Puy-de-Dome. - 1957.-№.1.

33. Soulage G. Precipitation de brouillards surfonds au moyen de neige carbonique // Bull. Observ. Puy-de-Dome, 1959.- No. 4. - P.147-149.

34. Asmund R. Cold fog seeding at Oslo Airport, Fornebu, during winters 1967-68, and 1968-69 // Meteorol. Ann. - 1969. - Vol.5. - No.9. - P.363-393.

35. Muller H.G., Reinhardt M.E., Willeke H., Katheder F. Trockeneis lost Nebel auf // Umschau Wiss. Und Tek., 1974. - No.19. - P.616-617.

36. РД 52.11.640-2002 Методические указания. Применение метода искусственного рассеяния переохлажденных туманов на автодорогах.

37. Власюк М.П., Мукий Н.Г., Черников А.А. Искусственное рассеяние переохлажденных туманов в аэропортах с использованием жидкого азота // Метеорология и гидрология. - 1995. - № 4. - С. 53-65.

38. Травин У. Борьба с туманами на аэродромах // Зарубежное военное обозрение. - 1985. - № 10. - С. 51-55.

39. Результаты экспериментальных и теоретических исследований процесса искусственного рассеяния переохлажденного тумана наземными средствами / А.Н.

Земсков, О.П. Котова, Л.И. Красновская и др. // Тр. Всесоюз. конф. "Активные воздействия на гидрометеорологические процессы". - Л., 1990. - С. 401-407.

40.Баханов В.П. Генерация ледяных кристаллов хладореагентов для целей активных воздействий на переохлажденные облака и туманы // Обзор ВНИГМИ-МЦД, 1981. 50 с.

41.Гайворонский И.И. // Труды ЦАО, 1959, Вып. 26. С. 39-55.

42. Синькевич А.А., Павар С.Д., и др. // Труды ГГО, 2015, Вып. 576. С. 42-49.

43. Дядюченко, В.Н. Опыт работы по метеозащите крупных городов / В.Н. Дядюченко, В.П. Корнеев, В.Н. Стасенко // Материалы юбилейной конференции «Состояние и перспективы развития технологии и технических средств воздействия на гидрометеорологические процессы». – Чебоксары, 1999. – С. 48-49.

44.Никандров, В.Я. Искусственные воздействия на облака и туманы // Л. Гидрометеоиздат. - 1959. - С.191.

45. Стасенко, В.Н. Перспективы развития методов и средств активного воздействия на гидрометеорологические процессы // Доклады Всероссийской конференции по физике облаков и активным воздействиям на гидрометеорологические процессы. Нальчик. - 2001. - С. 2 - 9.

46.Parvej S., Naik D. L. Sajid H. U. Fugitive dust suppression in unpaved roads: State of the art research review / S. Parvej // Sustainability. – 2021. V. 13. – P. 2399 – 2430.

47.Корнеев, В.П. Исследование возможности создания гигроскопических пиротехнических составов для работ по активным воздействиям на облака. / В.П. Корнеев, А.А. Черников, П.А. Несмеянов, А.С.Дрофа // Отчет о НИР. - 2002. - С. 35.

48.Разработка способа искусственного рассеивания теплых туманов с помощью гигроскопических веществ // Краткий отчет. - ЦАО. - С.9.

49.Частухин, А.В. Исследование эффективности действия грубодисперсных частиц гигроскопических и гидрофильных веществ. / А.В. Частухин, А.М.

50.Берюлев Г.П., Беляев В.П., Данелян Б.Г., Зимин Б.И., Колосков Б.П., Черников А.А. Оценка эффективности воздействий и количества дополнительных осадков из конвективных облаков. – Метеорология и гидрология, 1996, № 4.-,С. 66-86.

51. Селектор, Л.Г. Пиротехнические составы и генераторы кристаллизующих аэрозолей для средств активного воздействия. / Л.Г. Селектор, П.А. Несмеянов, Ю.Д. Дьяченко, Б.Н. Дубинин, В.П. Корнеев, Р.З. Арсланов // Материалы юбилейной конференции «Состояние и перспективы развития технологии и технических средств воздействия на гидрометеорологические процессы». -Чебоксары. - 1999. - С. 69-72.

52.Петрунин Андрей Михайлович. Теоретические и экспериментальные исследования процесса распространения льдообразующего аэрозоля в подоблачном слое при воздействии наземными генераторами. Диссертация. Нальчик, 2016

53.Malik S., Bano H. Cloud seeding; Its prospects and concerns in the modern world – a review / S. Malik // *Int. J. Pure App. Biosci.* – 2018. V. 6. – P. 791-796.

54.Качурин Л.Г. Физические основы воздействия на атмосферные процессы. Л.: Гидрометеоздат, 1990. РД 52.04.674-2006 110.

55.Плауде Н.О., Соловьев А.Д. Льдообразующие аэрозоли для воздействия на облака. - ВНИИГМИ-МЦД. Обзор, Обнинск, 1979.- 82 с.

56.Shevkunov S.V. Nucleation of Water Vapor in Microcracks on the Surface of β -AgI Aerosol Particles: 1. The Structure of Nuclei /S.V Shevkunov // *Colloid J.* – 2007. V. 69. № 3. P. 378–390.

57.Edwards G.R., Evans L.F. Ice nucleation efficiency by Frezzeng vs sublimation / G.R. Edwards // *J. Meteorol.* – 1960. V. 17. – P. 627-634.

58.Edwards G.R., Evans L.F. Effect surface charge on ice nucleation by silver iodide / G.R. Edwards // *T. Faraday Soc.* – 1962. V. 58. – P. 1649-1655.

59. Marcolli C. et al. Ice nucleation efficiency of AgI: review and new insights / C. Marcolli // *Atmos. Chem. Phys.* – 2016, V. 16. – P. 8915-8937.

60.Zhang J. et al. Preparation of nano-silver iodide powders and their efficiency as ice-nucleating agent in weather modification / J. Zhang // *Advanced Powder Technology.* – 2011. V. 5. – P. 613-616.

61.Fukuta N. Paik Y. Water adsorption and ice nucleation on silver iodide surfaces /N. Fukuta // *J. Appl. Phys.* – 2014. V. 141. – P. 1092-110.

62.Zielke S. A., Bertram A. K. A molecular mechanism of ice nucleation on model AgI Surface / S. A. Zielke // *J. Phys. Chem. B.* – 2015. V. 29. – P. 9049-9055.

63.Fitzner M., Sosso G. C., Cox S. J., and Michaelides A. The many faces of heterogeneous ice nucleation: Interplay between surface morphology and hydrophobicity / M. Fitzner // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. V. 137. – P. 13658 – 13669.

64.Fletcher N. H. Entropy effect in ice crystal nucleation / N. Fletcher // *J. Chem. Phys.* – 1959. V. 30. – P. 1476 – 1482.

65.Романов, Н.П. Об использовании цемента для воздействия на теплые облака и туманы. / Н.П. Романов, А.С. Дрофа, Н.С. Ким, А.В. Савченко, Г.Ф. Яскевич // *Изв. АН. - ФАО.* - 2006. - № 42. - С. 80-91.

66.Буйков, М.В. Рассеяние туманов с помощью поверхностно-активных веществ. / М.В. Буйков, В.И. Хворостьянов // *Метеорология и гидрология.* - 1979.

67.Клейменова, А. В. Оптимизация процесса искусственного увеличения атмосферных осадков на основе разработки технологии планирования: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 25.00.30 / Клейменова Алина Викторовна. - Нальчик. -2015. - 124 с.

68.Башкирова, Г.М. Экспериментальное исследование льдообразующего действия некоторых растворимых в воде ядер конденсации. / Г.М. Башкирова, И.А. Молоткова, Т.А. Першина // Труды ГГО. - 1972. - Вып. 278. - С. 205-208.

69.Башкирова, Г.М. О влиянии некоторых растворимых в воде вещества на замерзание капель воды. / Г.М. Башкирова, И.А. Молоткова, Т.А. Першина // Труды ГГО. - 1945. - Вып. 356.

70.Бодунова, Л.И. Лабораторные исследования взаимодействия частиц нерастворимых веществ с водным аэрозолем. / Л.И. Бодунова, Л.П. Зацепина, А.Д. Соловьев // Труды ЦАО. - 1965. - М. Гидрометеиздат. - Вып. 65. - С. 67-82.

71.Дрофа, А.С. Натурные испытания эффективности воздействия солевым порошком на облака. / А.С. Дрофа, В.Н. Иванов, Б.Г. Данелян, Б.П. Колосков, А.А. Бычков, А.В. Частухин // Труды ГГО. - СПб. - 2017. - Вып. 585. - С. 77-85.

72.Земсков, А.Н. Разработка наземного метода искусственного рассеяния переохлажденных туманов на аэродромах. / А.Н. Земсков, Л.И. Красновская, А.Н. Хижняк, Т.И. Шевалдина // Труды ЦАО. - 1984. - Вып. 156. - С. 3-11.

73.Пиотрович, В.В. Флороглюцин - кристаллизатор капель воды переохлажденного тумана и облачности // Труды ГГО. - 1966. - Вып. 186.- С. 1017.

74. Investigation of warm fog properties and fog modification concepts // NASA contractor report CR - 1731. - 1971.

75. Passarelli R., Chessin H., Vonnegut B. ice nucleation by solid solution of silver-copper iodide / R. Passarelli, H. Chessin, B. Vonnegut // Science. – 1973. V. 181. – P. 549 – 551.

76. Finnegan W. G. Rates and mechanisms of heterogenous ice nucleation on silver iodide and silver chloride particles substrates / W. G. Finnegan // J. Col. Int. Sci. – 1997. V. 202. – P. 518 – 526.

77. Steele R. L., Krebs F. W. Characteristics of Silver Iodide Ice Nuclei Originating from Anhydrous Ammonia-Silver Iodide Complexes: Part I / R. L. Steele, F.W. Krebs // J. App. Met. Climat. – 1967. V. 6. – P. 105 – 113.

78. Liu Z., Li C., Goonetilleke E. G. / Role os surface templating on ice nucleation efficiency on silver iodide surface / Z. Liu, C. Li, E. G. Goonetilleke // J. Phys. Chem. C. – 2021. V. 125. – P. 18857-18865.

79. Heimbach J. Field observation of the persistence of AgI-NH₄I-Acetone ice nuclei in daylight / J. Heimbach // J. App. Met. – 1975. V. 14. – P. 1572-1578.

80. Rosinski J., Nagamoto T. Silver halides and iodide monobromide systems as freezing nuclei / J. Rosinski, T. Nagamoto // *J. App. Met.* – 1974. V. 13. – P. 778-783.

81. Bertozzi B., Wagner R. Ice nucleation ability of ammonium sulfate aerosol particles internally mixed with secondary organics / B. Bertozzi, R. Wagner // *Atmos. Chem. Phys.* – 2021. V. 21. – P. 10779 – 10798.

82. Bekri-Abbes I., Srasra E. Synthesis of an organic-inorganic hybrid material by solid state intercalation of 2-mercaptopyridine into Na, Al(III)- and Co(II)-montmorillonite / I. Bekri-Abbes, E. Srasra // *Bull. Mater. Sci.* – 2006. V. 29. – P. 251-259.

83. Soltani S., Khanian N., Rashid U. Fundamentals and recent progress relating to the fabrication, functionalization and characterization of mesostructured material using diverse synthetic methodologies / S. Soltani, N. Khanian, U. Rashid // *RSC Adv.* – 2020. V. 10. – P. 16431-16456.

84. Старовойтова, И.А. Гибридные органо-неорганические связующие, получаемые по золь-гель технологии, и их практическое использование в композиционных материалах / И.А. Старовойтова, В.Г. Хозин, Л.А. Абдрахманова, Г.Г. Ушакова // *Известия КазГАСУ.* – 2010. – № 2. – С. 273-277.

85. Verissimo, C. // Preparation of the Conducting Nanocomposites Using Molded Inorganic Matrix: Fibrous Cerium Phosphate as a Self Supported Pyrrole Polymerization / C. Verissimo, O.L. Alves // *J. Mater. Chem.* – 2003. – V. 13, № 6. – P. 1378-1383.

86. Komarneni, S. Microwave-Hydrothermal Processing for Synthesis of Electroceramic Powders / S. Komarneni, Q. Li, K.M. Stefansson, R. Roy // *J. Mater. Res.* – 1993. – V. 8, № 12. – P. 3176-3183.

87. Mason, K. Preparation and characterization of novel polymer/silicate nanocomposites / K. Mason, K. Wertsching, M.G. Jones // *Functional Condensation Polymers.* – 2002. V. 4. – P. 1-11.

88. Guerrini L., Alvarez-Puebla R. A., Pazos-Perez N. Surface modification of nanoparticles for stability in biological fluids / L. Guerrini, R. A. Alvarez-Puebla, N. Pazos-Perez // *Materials.* – 2018. V. 11. – P. 1154-1182.

89. Govindarajan T., Shandas R. A survey of surface modification technique for next-generation shape memory polymer stent devices / T. Govindarajan, R. Shandas // *Polymers.* – 2014. V. 6. – P. 2309-2331.

90. Shandilya M., Rai R., Singh J. Review: hydrothermal technology for smart material / M. Shandilya, R. Rai, J. Singh // *Adv. App. Cer.* – 2016. V. 5. – P. 1-24.

91. Sanchez C., Rozes L. “Chimie douce”: A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic hybrid organic-inorganic nanomaterials / C. Sanches, L. Rozes // *C. R. Chimie.* – 2010. V. 13. – P. 3-39.

92. Шилова, О.А. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии / О.А. Шилова, В.В. Шилов / Под ред. А. П. Шпака. Киев: Академперіодика, 2003. – Т. 1, № 1. – С. 9-83. 30.

93. Помогайло, А.Д. Полимерный золь-гель синтез гибридных нанокомпозитов / А.Д. Помогайло // *Коллоидный журнал.* – 2005. – Т. 67, № 6. – С. 726-747.

94. Г.В.Лисичкин, А.Ю.Фадеев, А.А.Сердан, П.Н.Нестеренко, П.Г.Мингалев, Д.Б.Фурман. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В.Лисичкина. — М.: Физматлит, 2003. — 567 с.

95. Kango S., Kalia S., Celli A. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites – a review / S. Kango, S. Kalia, A. Celli // *Progress in Polymer Science.* – 2013. V. 38. – P. 1232-1261.

96. Sperling R. A., Parak W. J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles / R. A. Sperling, W. J. Parak // *The Royal Society.* – 2010. V. 3. - P. 1-35.

97. Surface Modification of Nanoparticles for Targeted Drug Delivery / Pathak, Yashwant V // *Springer Nature.* - 2019. P. 499.

98. Hyeon T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles / T. Hyeon // *hem. Commun.* – 2003. V. 8. – P. 927–934.

99. Daniel M. C., Astruc D. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantumsize-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology / M. C. Daniel, D. Astruc // *Chem. Rev.* – 2004. V.104. – P. 293–346.

100. Aldana J., Wang Y. A., Peng, X. Photochemical instability of CdSe nanocrystals coated by hydrophilic thiols / J. Aldana, Y. A. Wang, X. Peng // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. V. 123. – P. 8844–8850.

101. Masala O., Seshadri R. Synthesis routes for large volumes of nanoparticles / O. Masala, R. Seshadri // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2004. V. 34. -P. 41–81.

102. Murray C. B., Kagan C. R., Bawendi M. G. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close -packed nanocrystal assemblies / C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi // *Annu. Rev. Mater. Sci.* – 2004. V 30. - P. 545–610.

103. Perrett, D. I. Burt, D. M. Symmetry and Human Facial Attractiveness / D. I. Perrett, D. M. Burt // *Evolution and Human Behavior.* – 1999. V. 20. – P. 295–307.

104. Du J., O'Reilly R. K. Anisotropic particles with patchy, multicompartment and Janus architectures: preparation and application / J. Du, R. K. O'Reilly // *Che. Soc. Rev.* – 2011. V. 40. – P. 2402-2416.
105. Lattuada M., Hatton T. A. Synthesis, properties and applications of Janus nanoparticles / M. Lattuada, T. A. Hatton // *Nanotoday.* – 2011. V. 6. – P. 286-308.
106. Walther A., Muller A. H. E. Janus particles: synthesis, self-assembly, physical properties and application / A. Walther, A. H. E // *Chem. Rev.* – 2012. V. 3. – P. 1-68.
107. Chaudhuri R. G., Paria S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications / R. G. Chaudhuri, S. Paria // *Chem. Rev.* – 2012. V. 112. – P. 2373-2433.
108. Hellstern H. L., Mamakhel A. Core-shell nanoparticles by silica coating of metal oxides in a dualstage hydrothermal flow reactor / H. L. Hellstern, A. Mamakhel // *J. Name.* – 2013. V. 00. – P. 1-4.
109. Zhang L., Qiao S. Fabrication and size-selective bioseparation of magnetic silica nanospheres with highly ordered periodic mesostructure / L. Zhang, S. Qiao // *Adv. Funct. Mater.* – 2008. V. 18. – P. 3203-3212.
110. Casagrande C., Fabre P., Raphael E., Veysie M. "Janus Beads": realization and behaviour at water/oil interfaces / C. Casagrande, P. Fabre, E. Raphael, M. Veysie // *EPL Europhys Lett.* – 1989. V. 9. – P. 251-256.
111. Le T. C., Zhai J. Janus particles: recent advances in the biomedical application / T. Le, J. Zhai // *Inter. J. Nanomed.* – 2019. V. 14. – P. 6749-6777.
112. Liang F. X., Zhang C. L., Yang Z. Z. Rational design and synthesis of Janus composites / F. X. Liang, C. L. Zhang, Z. Z. Yang // *Adv Mater.* – 2014. V. 26. – P. 6944-6949.
113. Kim D., Yu M. K., Lee T.S., Park J.J., Jeong Y. Y., Jon S. Amphiphilic polymer-coated hybrid nanoparticles as CT/MRI dual contrast agents / D. Kim, M. K. Yu, T.S. Lee, J. J. Park, Y. Y. Jeong // *Nanotechnology.* – 2011. V. 22. – P. 1-8.
114. Schick I., Lorenz S., Gehrig D. et al. Inorganic Janus particles for biomedical applications / I. Schick, S. Lorenz, D. Gehrig // *Beilstein J Nanotechnol.* – 2014. V. 5. P. 2356-2362.
115. Tran N., Mulet X., Hawley A. M. et al. First direct observation of stable internally ordered janus nanoparticles created by lipid self-assembly / N. Tran, X. Mulet, A. M. Hawley // *Nano Lett.* – 2015. V. 15. - P. 4229-4233.
116. Garbuzenko O.B., Winkler J., Tomassone M. S., Minko T. Biodegradable Janus nanoparticles for local pulmonary delivery of hydrophilic and hydrophobic molecules to the

lungs / O.B. Garbuzenko, J. Winkler, M.S. Tomassone, T. Minko // *Langmuir*. – 2014. V. 30. – P. 12941-12949.

117. Hayes O. G., McMillan J. R., Lee B., Mirkin C. A. DNA-encoded protein Janus nanoparticles / O. G. Hayes, J. R. McMillan, B. Lee, C. A. Mirkin // *J Am Chem Soc.* – 2018. V. 140. – P. 9269-9274.

118. Jankiewicz B. J., Jamiola D., Choma J., Jaroniec M. Silica-metal core-shell nanostructure / B. J. Jankiewicz, D. Jamiola, J. Choma, M. Jaroniec // *Advances in Colloid and Surface Science.* – 2012. V.170. – P. 28-47.

119. Fan H., Yang K., Boye D. M. Self-assembly of ordered robust, three-dimensional gold nanocrystal/silica arrays / H. Fan, K. Yang, D. M. Boye // *Science.* – 2004. V. 304. – P. 567-571.

120. Wang H., Song Y., Wang Z. Silica-metal core-shell and metal shells synthesized by porphyrin-assisted photocatalysis / H. Wang, Y. Song, Z. Wang // *Chem. Mater.* – 2008. V. 20. – P. 7434-7439.

121. Hayes R., Ahmad A., Edge T., Zhang H. Core-shell particles: Preparation, fundamentals and application in high performance liquid chromatography / R. Hayes, A. Ahmad, T. Edge, H. Zhang // *J. Chromatogr. A.* – 2014. V. 1357. – P. 36-52.

122. Liu J., Qiao S.Z., Chen J.S. Yolk/shell nanoparticles: new platforms for nanoreactor, drug delivery and lithium-ion batteries / J. Liu, S.Z. Qiao, J.S. Chen. // *Chem. Commun.* – 2011. V. 47. – P. 12578-12591

123. Zhang X., Niu H., Li W. A core-shell magnetic mesoporous silica sorbent for organic targets with high extraction performance and anti-interference ability / X. Zhang, H. Niu, W. Li // *Chem. Commun.* – 2011. V. 47. – P. 4454-4456.

124. Insin N., Tracy J.B., H. Lee. Incorporation of iron oxide nanoparticles and quantum dots into silica microspheres / N. Insin, J.B. Tracy, H. Lee // *ACS Nano.* – 2008. V. 2. – p. 197-202.

125. Lai X., Li J., Korgel B.A. General Synthesis and Gas-Sensing Properties of Multiple-Shell Metal Oxide Hollow Microspheres / X. Lai, J. Li, B.A. Korgel // *Chem. Int. Ed.* – 2011. V. 50. – P. 2738-2741.

126. Park H.H., Sohee K. Computational study on thermal effects of coil-based implantable magnetic stimulation using finite element analysis / H.H. Park, K. Sohee // *Ahn. Sci. Rep.* – 2013. V. 3. – P. 1497-1502

127. Gui R., Wan A., Jin H. Retracted Article: Facile synthesis of quantum dots/mesoporous silica/quantum dots core/shell/shell hybrid microspheres for ratiometric

fluorescence detection of 5-fluorouracil in human serum / R. Gui, A. Wan, H. Jin // *Analyst.* – 2013. V.138. – P. 5956-59674.

128.Guo B. W., Huang L., Deng P., Xue Z. Characterization of BetaAl-MCM-41 composite molecular sieve compared with the mechanical mixture/ B. W. Guo, L. Huang, P. Deng, P. Xue // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2001. V.44-45. – P. 427-434.

129.Guo C. W., Kong L., Ha C.-S., Li Q. Enhanced acidity and hydrothermal stability of mesoporous aluminosilicate with secondary building units characteristic of zeolite Beta / C. W. Guo, L. Kong, C.-S. Ha, Q. Li // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2003. V.146. – P. 307-310.

130.Li R., Fan W., Ma J., Xie K. Preparation of Y/MCM-41 composite materials / R. Li, W. Fan, J. Ma, K. Xie // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2000. V.129. - P. 117-120.

131.Beers A. E. W., Nijhuis T. A., Kapteijn F., Moulijn J. A. Zeolite coated structures for the acylation of aromatics / A. E. W. Beers, T. A. Nijhuis, F. Kapteijn, J. A. Moulijn // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2001. V.48. – P. 279-284.

132.Karlsson A., Stocker M., Schafer K. In situ synthesis of micro- and mesoporous Al-MFI/MCM-41 like phases with high hydrothermal stability / A. Karlsson, M. Stocker, K. Schafer // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 2000. V.129. – P. 99-106.

133.Karlsson A., Stocker M., Schmidt R. Composites of micro- and mesoporous materials: simultaneous syntheses of MFI/MCM-41 like phases by a mixed template approach / A. Karlsson, M. Stocker, R. Schmidt // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 1999. V.27. – P. 181-192.

134.Landau M. L., Tavor D., Regev O. Colloidal Nanocrystals of Zeolite b Stabilized in Alumina Matrix / M. L. Landau, D. Tavor, O. Regev // *J. Chem. Mater.* – 1999. V.11. – P. 2030-2037.

135.Prokesova P., Mintova S., Cejka J., Bein T. Preparation of Nanosized Micro/Mesoporous Composites via Simultaneous Synthesis of Beta/MCM-48 Phases / P. Prokesova, S. Mintova, J. Cejka, T. Bein // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 2003. V.64. – P. 165-174.

136.Kinger G., Majda D., Vinek H. n-Heptane hydroisomerization over Pt-containing mixtures of zeolites with inert materials / G. Kinger, D. Majda, H. Vinek // *Appl. Catal.* – 2002. V.A Gen. 225. – P. 301-312.

137.Ziolek M., Nowak I., Sobczak I., Poltorak H. The possible use of mesoporous molecular sieves for deodorization / M. Ziolek, I. Nowak, I. Sobczak, H. Poltorak // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – 1999. V. 125. – P. 691-698.

138.Fleischmann S., Frank A., Dorr T. S., Hieke S. Gyroidal Niobium Sulfide/Carbon Hybrid Monoliths for Electrochemical Energy Storage / S. Fleischmann, A. Frank, T. S. Dorr, S. Hieke // *Batteries & Supercaps.* – 2019. V. 2. – P. 1-6.

139. Constantino V. R. L., Barbosa C. A. S., Bizeto M. A., Dias P. M. / V. R. L. Constantino, C. A. S. Barbosa, M. A. Bizeto, P. M. Dias // *An. Acad. Bras. Ci.* – 1999. V. 72. – P. 45-49.
140. Lagaly G., Beneke K. Intercalation and Exchange Reactions of Clay Minerals and non-clay Layer Compounds / G. Lagaly, K. Beneke // *Colloid Polym Sci.* – 1991. V. 269. – P. 1198-1211.
141. Alberti G., Costantino U. Layered Solids and Their Intercalation Chemistry. In: Alberti G & Bein T. eds. *Solid State Supramolecular Chemistry: Two and Three-Dimensional Inorganic Networks*. New York, Pergamon. 1996. Vol. 7. Ch. 1. - P. 1-23.
142. Vila-Nadal L., Cronin L. Design and synthesis of polyoxometalate-framework materials from cluster precursors / L. Vila-Nadal, L. Cronin // *Nature Reviews Material.* – 2017. V. 2. – P. 17054-1770.
143. Pradeep C. P., Long D.-L., Cronin L. Cations in control: crystal engineering polyoxometalate clusters using cation directed self-assembly / C. P. Pradeep, D.-L. Long, L. Cronin // *Dalton trans.* – 2010. V. 39. – P. 9443-9457.
144. Odziomek M. J. *Colloidal Synthesis and Controlled 2D/3D Assemblies of Oxide Nanoparticles*. Material chemistry. Université de Lyon, 2017. 201 PP.
145. Gan Y. X., Jayatissa A. H., Yu Z., Chen X., Li M. Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials / Y. X. Gan, A. H. Jayatissa, Z. Yu, X. Chen, M. Li // *Journal of Nanomaterials.* – 2020. V. 2020. – P. 1-3.
146. Chowdhury N. K., Browmik B. Micro/nanostructured gas sensors: the physics behind the nanostructure growth, sensing and selectivity mechanisms / N. K. Chowdhury, B. Browmik // *Nanoscale Adv.* – 2021. V. 3. – P. 73-93.
147. Hayashi H., Hakuta Y. Hydrothermal Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles in Supercritical Water / H. Hayashi, Y. Hakuta // *Materials.* – 2010. V. 3. – P. 3794-3817.
148. Sui R., Charpentier P. A., Marriott R. A. Metal Oxide-Related Dendritic Structures: Self-Assembly and Applications for Sensor, Catalysis, Energy Conversion and Beyond / - R. Sui, P. A. Charpentier, R. A. Marriott // *Nanomaterials.* – 2021. V. 11. – P. 1686-1707.
149. *Biomedical Applications of Graphene and 2D Nanomaterials* / Md Nurunnabi Jason McCarthy // Elsevier. – 2019. 399 PP.
150. Ndlwana L., Raleie N., Dimpe K. M. Sustainable Hydrothermal and Solvothermal Synthesis of Advanced Carbon Materials in Multidimensional Applications: A Review / L. Ndlwana, N. Raleie, k. M. Dimpe // *Materials.* – 2021. V. 14. – P. 1-29.
151. Солнцев Ю. П., Ермакова Б. С., Пирайнен В.Ю. *Технология конструкционных материалов. Учебник для вузов.* – СПб.: Химиздат, 2020. – 504 с.

152.Otles S., Lecoq O., Dodds J. A. Dry particle high coating of biopowders: An energy approach / S. Otles, O. Lecoq, J. A. Dodds // Powder technology. – 2011. V. 208. – P. 378-382.

153.Sato A., Serris E., Grosseau P., Thomas G., Galet L. Experiment and simulation on dry particle coating / A. Sato, E. Serris, P. Grosseau, G. Thomas, L. Galet // Chemical engineering science. – 2013. V. 86. – P. 164-172.

154.Thomas G., Ouabbas Y., Grosseau P, Baron M., Chamayou A., Galet L. Modeling the mean interaction forces between powder particles. Application to silica gel- magnesium stearate mixtures / G. Thomas, Y. Ouabbas, P. Grosseau, M. Baron, A. Chamayou, L. Galet // Appl. Surf. Sci. 2009. V. 255. –P. 750-7507.

155.Chen W. Numerical simulation of mechanofusion system for dry particle coating process. 2001. Dissertations. 514.

156.Hu J., Cheng Y., Wu Q., Zhao L., Xu T. Host–Guest Chemistry of Dendrimer-Drug Complexes. 2. Effects of Molecular Properties of Guests and Surface Functionalities of Dendrimers / J. Hu, Y. Cheng., Q. Wu, L. Zhao, T. Xu //Journal of Physical Chemistry B. 2009. V. 113. –P. 10650–10659.

157.Fulchini F., Zafar U., Hare C., Ghadiri M., Tantawy H., Ahmadian H., Poletto M. Relationship between surface area coverage of flow-aids and flowability of cohesive particles / F. Fulchini, U. Zafar, C. Hare, M. Ghadiri, H. Tantawy, H. Ahmadian, M. Poletto // Powder Technology. 2017. V. 322. – P. 417-427.

158. Po R. Water-Absorbent Polymers: A Patent Survey / R. Po // Journal of Macromolecular Science, Part C. – 1994. V. 4. – P. 607-662.

152.Baschek G., Hartwig G., Zahradnik F. Effect of water absorption in polymers at low and high temperatures / G. Baschek, G. Hartwig, F. Zahradnik // Polymer. – 1999. V. 40. – P. 3433-3441.

159.Zhao F., Zhou X., Liu Y. Super Moisture-Absorbent Gels for All-Weather Atmospheric Water Harvesting / F. Zhao, X. Zhou, Y. Liu // Adv. Mater. 2019. – P. 1-7.

160.Zhou X., Lu H., Zhao F., Yu G. Atmospheric Water Harvesting: A Review of Material and Structural Designs / X. Zhou, H. Lu, F. Zhao, G. Yu // ACS Materials Lett. – 2020. V. 2. – P. 671-684.

161.Braihi A. Applications of Super absorbent POLYMERS / A. Braihi // ResearchGate. – 2016. V. 0. – P. 1-13.

162. Behera S. Superabsorbent polymers in agriculture and other applications: a review / S. Behera // Polymer-Plastics Technology and Materials. – 2019. V. 59. – P. 1-16.

163. Wang W., Wang A. Q. Preparation, Swelling and Water-Retention Properties of Crosslinked Superabsorbent Hydrogels Based on Guar Gum / W. Wang, A. Q. Wang // *Advanced Materials research*. – 2010. V. 96. – P. 177-182.
164. Barthel H., Rosch L., Weis J. Fumed silica - production, properties, and applications / H. Barthel, L. Rosch, J. Weis // *Organosilicon Chemistry*. – 1996. V. 11. – P. 761-778.
165. Blanco D., Antikainen O., Raikkonen H. Effect of colloidal silicon dioxide and moisture on powder flow properties: Predicting in-process performance using image-based analysis / D. Blanco, O. Antikainen, H. Raikkonen // *Journal of Pharmaceutics*. – 2021. V. 597. – P. 120344-120349.
16. Chang R.-K., Leonzio M., Hussain M. A., Hussai M. A. Effect of Colloidal Silicon Dioxide on Flowing and Tableting Properties of an Experimental, Crosslinked Polyalkylammonium Polymer / R.-K. Chang, M. Leonzio, M. A. Hussai, M. A. Hussai // *Pharm. Dev. Tech.* – 1999. V. 2. – P. 285-289.
167. Ran D. T., Majerova D., Vesely M., Kulaviak L. On the mechanism of colloidal silica action to improve flow properties of pharmaceutical excipients / D. T. Tran, D. Majerova, M. Vesely, L. Kulaviak // *Int. J. Pharm.* – 2019. V. 556. – P. 383-394.
168. Ilves V., Zuev M. G., Sokovnin S. Y. Properties of Silicon Dioxide Amorphous Nanopowder Produced by Pulsed Electron Beam Evaporation / V. Ilves, M. G. Zuev, S. Y. Sokovnin // *J. Nano.* – 2015. V. 18. – P. 1-8.
169. Ulrich G. D., Riehl J.W. Aggregation and growth of sub-micron oxide particles in flames / G. D. Ulrich, J. W. Riehl // *J. Colloid Sci.* – 1982. V. 87. – P. 257-265.
170. Brunnauer S., Emmett P. H., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* / S. Brunnauer, P. H. Emmett, E. Teller // *J. Am. Chem. Soc.* – 1938. V. 60. - P. 309-319.
171. Hurd A. J., Schaefer D. W., Martin J. E. Surface and mass fractals in vapor-phase aggregates / A. J. Hurd, D. W. Schaefer, J. E. Martin // *Phys. Rev.* – 1987. V. 35(5) A. – P. 2361-2365.
172. Avnir D., Pfeifer P. Chemistry in noninteger dimensions between two and three. I: Fractal theory of heterogeneous surfaces / D. Avnir, P. Pfeifer // *J. Chem. Phys.* – 1983. V. 79. – P. 3558-3565
173. Lehman S. E., Larsen S. C. Zeolite and Mesoporous Silica Nanomaterials: Greener Syntheses, Environmental Applications and Biological Toxicity / S. E. Lehman, S. C. Larsen // *Environmental science. Nano.* – 2014. V. 1. – P. 200-213.

174.Darr J. A., Zhang J., Makwana N. M., Weng X. Continuous Hydrothermal Synthesis of Inorganic Nanoparticles: Applications and Future Directions/ J. A. Darr, J. Zhang, N. M. Makwana, X. Weng // *Chem. Rev.* – 2017. V. 117. – P. 11125-11238.

175.Narayan R., Nayak U., Raichur A., Garg S. Mesoporous silica nanoparticles: a comprehensive review on synthesis and recent advances / R. Narayan, U. Nayak, A. Raichur, S.Garg // *Pharmaceutics.* – 2018. V. 10. – P. 118-167.

176.ALOthman Z. A review: fundamental aspects of Silicate mesoporous materials / Z. ALOthman // *Materials.* – 2012. V. 5. – P. 2874-2902.

177.Qian W., Wang H., Chen J., Kong Y. Spherical V-Fe-MCM-48: the synthesis characterization and hydrothermal stability / W. Qian, H. Wang, J. Chen, Y. Kong // *Materials.* – 2015. V. 8. – P. 1752-1765.

178.Melendez-Ortiz H., Mercado-Silva A., Garcia-Cerda L., Castruita G., Perera-Mercado Y. Hydrothermal synthesis of mesoporous silica MCM-41 using commercial sodium silicate / H. Melendez-Ortiz, A. Mercado-Silva, L. Garcia-Cerda, G. Castruita, Y. Perera-Mercado // *Journal of the Mexican Chemical Society.* – 2013. V. 57. – P. 73-79.

179.Bera B., Das N. Synthesis of high surface area mesoporous silica SBA-15 for hydrogen storage application / B. Bera, N. Das // *International Journal of Applied Ceramic Technology.* – 2018. V. 16. - P. 294-303.

180.Pagar O. B., Nagare H. S., Chine Y. M., Autade R. R., Narode P. R., Sanklecha V. M. Mesoporous silica: a review / O. B. Pagar, H. S. Nagare, Y. M. Chine, R. R. Autade, P. R. Narode, V. M. Sanklecha // *Int J. Pharm. Anal.* – 2018. V. 6. – P. 1-12.

181.Zhao H., Zhang T., Qi R., Dai J., Liu S., Fei T., Lu G. Organic-inorganic materials based on mesoporous silica derivatives for humidity sensing / H. Zhao, T. Zhang, R. Qi, J. Dai, S. Liu, T. Fei, G. Lu. – 2017. V. 248. – P. 803-811.

182.Baccile N., Seyring C., Poirier A. Self-Assembly, Interfacial Properties, Interactions with Macromolecules and Molecular Modelling and Simulation of Microbial Bio-based Amphiphiles (Biosurfactants). A Tutorial Review / N. Baccile, C. Seyring, A. Poirier // *Green Chemistry.* – 2021. V. 23. – P. 3842-3944.

183.Sacramento R. A., Cysneiros O. M. S., Silva B. J. B., Silva A. O. S. Synthesis and characterization of mesoporous materials with SBA and MCM structure types / R. A. Sacramento, O. M. S. Cysneiros, B. J. B. Silva, A. O. S. Silva // *Ceramics.* – 2019. V. 65. – P. 585-591.

184.Naik B., Ghosh N. N. A Review on Chemical Methodologies for Preparation of Mesoporous Silica and Alumina Based Materials / B. Naik, N. N. Ghosh // *Recent Pat. Nanotechnol.* – 2009. V. 3. – P. 213-224.

185.Hoffmann F., Cornelius M., Morell J., Froba M. Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials / F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba // *Angew. Chem.* – 2006. V. 46. – P. 3216-3261.

186. Bhattacharyya S., Lelong G., Saboungi M.-L. Recent progress in the synthesis and selected applications of MCM-41: a short review/ S. Bhattacharyya, G. Lelong, M.-L. Saboungi // *Exp. Nanosci.* – 2007. V. 1. – P. 375-395.

187.Xu J., Luan Z., He H., Zhou W., Kevan L. A Reliable Synthesis of Cubic Mesoporous MCM-48 Molecular Sieve / J. Xu, Z. Luan, H. He, W. Zhou, L. Kevan // *Chem. Mater.* – 1998. V. 10. – P. 3690-3698.

188.Zhao D., Huo Q., Feng J.,Chmelka B. F., Stucky G. D. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures / D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. – 1998. V. 120. – P. 6024-6036.

189.Gonzalez G., Sagarzazu A., Cordova A. Comparative study of two silica mesoporous materials (SBA-16 and SBA-15) modified with a hydroxyapatite layer for clindamycin controlled delivery / G. Gonzalez, A. Sagarzazu, A. Cordova // *Microporous and mesoporous materials.* – 2018. V. 256. – P. 251-265.

190.Zucchetto N., Rebel M. J., Pestalozzi L. The structure of mesoporous silica obtained by pseudomorphic transformation of SBA-15 and SBA-16 / N. Zucchetto N., M. J. Rebel, L. Pestalozzi // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2018. V. 257. – P. 232-240.

191.Linssen T., Cassiers K., Cool P., Vansant E.F. Mesoporous templated silicates: an overview of their synthesis, catalytic activation and evaluation of the stability / T. Linssen, K. Cassiers, P. Cool, E.F. Vansant // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2003. V. 103. – P. 121-147.

192.Flow of Fine and Cohesive Powders under Controlled Air Pressure Conditions / Reza Baserinia // UK. – 2016. 174 PP.

193. An Introduction to Powder Characterization / Jamie Clayton // *Handbook of Pharmaceutical Wet Granulation.* Chapter 17. – 2019. – P. 569-613.

194.Bruni G., Lettieri P., Newton D., Barletta D. An investigation of the effect of the interparticle forces on the fluidization behaviour of fine powders linked with rheological studies / G. Bruni, P.Lettieri, D. Newton, D. Barletta // *Chemical Engineering Science.* – 2007. V. 62. – P. 387-396.

195. Shah U. V., Karde V., Ghoroi C. Influence of Particle Properties on Powder Bulk Behaviour and Processability / U.V. Shah, V. Karde, C. Ghoroi // *International Journal of Pharmaceutics.* – 2016. V. 518. – P. 138-154.

196.Li Q., Rudolph V., Weigl B., Earl A. Interparticle van der Waals force in powder flowability and compactibility / Q. Li, V. Rudolph, B. Weigl, A. Earl // *Int. J. Pharm.* – 2004. V. 280. – P. 77-93.

197.Fuentes-Gonzalez K. I., Villafuerte-Robles L. powder flowability as a functionality parameter of the excipient galeniq / K. I. Fuentes-Gonzalez, L. Villafuerte-Robles // *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* – 2014. V. 6. – P. 66-74.

198.Мурашкина И. А., Аксенова Г. И., Васильев И. Б. Порошки: учебное пособие / И. А. Мурашкина, Г. И. Аксенова, И. Б. Васильев // ГОУ ВПО ИГМУ Минздрава России. – Иркутск.- ООО РПФ Весь Иркутск.- 2013. – 50 с.

199.Дзюба В. Ф. Твердые лекарственные формы: учебно-методическое пособие / В. Ф. Дзюба [и др.] // Воронежский государственный университет. – Воронеж: Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета,- 2011. – 125 с.

200. Koenig L. R. Some chemical and physical properties of silver-iodide smokes / L. R. Koenig // *Journal of applied Meteorology.* – 1965. V. 3. – P. 307-310.

201.Ficai A., Grumezescu A. M. Nanostructures for Antimicrobial Therapy Nanostructures in Therapeutic Medicine. Elsevier. 2017. PP. 447.

202.Crookes W. The Chemical News and Journal of Industrial Science; with which is Incorporated the "Chemical Gazette.": A Journal of Practical Chemistry in All Its Applications to Pharmacy, Arts and Manufactures. Chemical news office. 1860. PP. 17.

203.ОФС.1.4.2.0016.15 Общая фармакопейная статья «Степень сыпучести порошков».

204.Георгиевский В. П., Конев Ф.А. Технология и стандартизация лекарств. Сборник научных трудов// ООО «РИРЕГ». - 1996. - С.551.

205.Эггинс Б.Р. Химическая структура и реакционная способность твердых веществ. Пер. с англ. М. «Химия». - 1976.- с. 156

206.Kondrashova N.B., Saenko E.V., Lebedeva I.I., Valtsifer V.A., Strelnikov V.N. Effect of organic-silane additives on textural-structural properties of mesoporous silicate materials / N.B. Kondrashova, E.V. Saenko, I.I. Lebedeva, V.A. Valtsifer, V.N. Strelnikov // *Microporous and mesoporous material.* 2012. V. 153. P. 275-281.

207. Батуева Т. Д., Кондрашова Н. Б., Кузьмичева Н. Д., Тиунова Т. Г., Щербань М.Г. Физико-химические свойства мезопористых кремнезёмов, модифицированных гидразидными и амидными функциональными группами / Т. Д. Батуева, Н. Б. Кондрашова, Н. Д. Кузьмичева, Т. Г. Тиунова, М. Г. Щербань // *Прикладная химия.* – 2017. Т. 90. №. 11. - С. 1746–1752.

208. Кондрашова Н. Б., Шамсутдинов А. Ш., Батуева Т. Д., Вальцифер В. А., Стрельников В. Н., Упоров С. А. Получение и свойства систем мезопористого кремнезема, легированных оксидом железа / Н. Б. Кондрашова, А. Ш. Шамсутдинов, Т. Д. Батуева, В. А. Вальцифер, В. Н. Стрельников, С. А. Упоров // Журнал неорганических и металлоорганических полимеров и материалов. – 2020. Т. 30. – С. 2081-2088.

209. Kodari T., Ikeda T., Takeo H. (1999) X-ray diffraction study of AgI clusters incorporated into zeolite LTA. <https://doi:10.1007/p100010952>,

210. Мурин А.Н. Химия несовершенных ионов кристаллов. Л., Изд-во Ленингр. Ун-та, 1975, 270 с.

211. Kudrinskiy A. A., Ivanov A. Yu., Kulakovskaya E. V. The mode of action silver and silver halides nanoparticles against *Saccharomyces cerevisiae* cells / A. A. Kudrinskiy, A. Yu. Ivanov, E. V. Kulakovskaya // Journal of Nanoparticles. – 2014. V. 2014. – P. 1-7.

212. Ren M., Chen J., Wang P. Construction of silver iodide /silver / bismuth tantalate Z-scheme photocatalyst for effective visible light degradation of organic pollutants / M. Ren, J. Chen, P. Wang // J. Col. Int. Sci. – 2018. V. 532. – P. 190-200.

213. Handke M., Mozgawa W. *Vibrational spectroscopy* of the amorphous silicates / M. Handke, W. Mozgawa // Vibrational Spectrosc. - 1993. V 5. – P. 75-84.

214. Jehng J.-M., Tung W.-C., Huang C.-H., Wachs I.E. Structural characteristics and reactivity properties of the tantalum modified mesoporous silicalite (MCM-41) catalysts / J.-M. Jehng, W.-C. Tung, C.-H. Huang, I.E. Wachs // Micropor. Mesopor. Mater. - 2007. V. 99. – P. 299-307.

215. Duijn C.J., Mitra K. Hysteresis and Horizontal Redistribution in Porous Media / C.J. Duijn, K. Mitra // Transp Porous Med. - 2018. V. 122. - P. 375-399.

216. Steed J. W., Atwood J. L. *Supramolecular Chemistry* (2nd. ed.). Wiley. P. 1002.

217. Valdes C., Toledo L. M., Spitz U., Rebek J. Structure and Selectivity of a Small Dimeric Encapsulating Assembly / C. Valdes, L. M. Toledo, U. J. Spitz, Rebek // Chem. Eur. J. 1996. V. 2. –P. 989–991.

218. Burgess C.G.V., Everett D.H., Nuttall S. Adsorption hysteresis in porous materials / C.G.V. Burgess, D.H. Everett, S. Nuttall // Pure and Applied Chemistry. - 1989. V 61. - P. 1845-1852

219. Cho D.-Y., Tappertzhofen S., Waser R., Valov I. Chemically-inactive interfaces in thin film Ag/AgI systems for resistive switching memories / D.-Y. Cho, S. Tappertzhofen, R. Waser, I. Valov // Scientific Reports. - 2013. V. 3. - P. 1169-1175.

220.Твердые топлива реактивных двигателей / В. Н. Аликин, А. В. Вахрушев, В. Б. Голубчиков, А. С. Ермилов, А. М., Липанов, С. Ю. Серебренников; Под ред. Академика А. М. Липанова. – М.: Машиностроение. 2011. – С. 38-73.

221. Яхонтов А.Д. "Курс взрывчатых веществ" М.-Л.-Новосиб., 1933. – С. 7-55.

222.Gou Y.-G., Lee J.-S., Maier J. Preparation and characterization od AgI nanoparticles with controlled size, morphology and crystal structure / Y.-G. Guo, J.-S. Lee, J. Maier // Solid state ionics. – 2006. V. 177. – P. 2467-2471.

Федеральная служба по гидрометеорологии
и мониторингу окружающей среды
(Росгидромет)

Федеральное государственное бюджетное
учреждение
«ЦЕНТРАЛЬНАЯ АЭРОЛОГИЧЕСКАЯ
ОБСЕРВАТОРИЯ»
(ФГБУ «ЦАО»)

ул. Первомайская, д. 3, г. Долгопрудный, М.О.,
141707

тел.: (495) 408-61-48; факс: (495) 576-33-27

e-mail: secretary@cao-rhms.ru

ОГРН 1025001202005

13.04.2022 № 693/16-02

на № 337-г/2115.2/01-04 от 13.01.2022 г.

Директору «ИТХ УрО РАН»
член-корреспонденту РАН
В.Н. Стрельникову

E-mail: strelnikov@itch.perm.ru

Уважаемый Владимир Николаевич!

Направляем Вам протокол лабораторных испытаний порошковых материалов
на основе иодида серебра, разработанных Вашим институтом.

Приложение:

Протокол испытаний на 5 л. в 1 экз.

И.о. директора

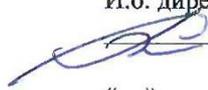


А.С. Вязанкин

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ЦЕНТРАЛЬНАЯ АЭРОЛОГИЧЕСКАЯ ОБСЕРВАТОРИЯ
РОСГИДРОМЕТА РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

УТВЕРЖДАЮ

И.о. директора ФГБУ «ЦАО»


« » 2017 г.


ЛАБОРАТОРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ИОДИДА СЕРЕБРА, РАЗРАБОТАННЫХ ИНСТИТУТОМ
ТЕХНИЧЕСКОЙ ХИМИИ УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

г. Долгопрудный
Московская обл.

В марте – апреле 2022 года в Федеральном Государственном Бюджетном учреждении «Центральная аэрологическая обсерватория» Росгидромета РФ в соответствии с письмом № 337-т/21152/01-04 от 13 января 2022г. Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук («ИТХ Уро РАН») были проведены лабораторные испытания образцов трех образцов гибридных порошковых материалов на основе иодида серебра и высокодисперсного оксида кремния ($\text{AgI} - \text{SiO}_2$).

ОБЪЕКТ ИСПЫТАНИЙ

На лабораторные испытания в ФГБУ ЦАО были поставлены образцы трех порошковых материалов на основе иодида серебра и высокодисперсного оксида кремния: ГПМ $\text{AgI} - \text{SiO}_2 = 5/95$, ГПМ $\text{AgI} - \text{SiO}_2 = 10/90$ и ГПМ $\text{AgI} - \text{SiO}_2 = 25/75$.

ПОРЯДОК И МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЙ

При проведении испытаний определялся выход активных частиц в расчете на 1 г. препарата в лабораторной облачной камере при температурах переохлажденного тумана от -4 до -14°C . Испытания проводились по стандартной «Лабораторной методике оценки эффективности льдообразующих реагентов и пиротехнических составов в лабораторных условиях». Принцип методики состоит в определении числа ледяных кристаллов, образующихся при введении заданного количества исследуемого аэрозоля в переохлажденный водный туман в лабораторной облачной камере.

Масса исследуемых порошковых реагентов измерялась с помощью электронных весов ВСЛ-60/0,1 А с ценой деления 0,01 мг. Аэрозоль получался распылением 5 – 20 мг порошка препарата из небольшого стаканчика шприцем с последующим внесением (вдуванием) пробы в отдельную аэрозольную камеру объемом 800 литров. После перемешивания и выравнивания концентрации с помощью вентилятора, проба полученного аэрозоля оптимального объема (от 50 до 100 cm^3 при разных температурах тумана) вводилась в переохлажденный водный туман в облачную камеру объемом 300 литров.

Образовавшиеся ледяные кристаллы регистрировались методом реплик. Количество отпечатков кристаллов (реплик) на предметных стеклах заборника кристаллов подсчитывалось под оптическим микроскопом. По среднему числу ледяных кристаллов в поле зрения микроскопа, массе порошкового препарата и объему введенной в облачную камеру пробы аэрозоля рассчитывался выход активных частиц в расчете на 1г исследуемого препарата.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ

Результаты измерений выхода активных частиц (ледяных кристаллов) даны в таблицах 1 и 2. В таблицах приведены все измерения без осреднения по температурам.

Таблица 1 – Результаты испытаний порошковых материалов

Шифр состава	Т°С	Выход на 1 г состава	Примечание
ГПМ AgJ/SiO ₂ =5/95 исходный	-11,5	4,05·10 ¹³	При последующих образованиях тумана ("промывках" камеры) во всех опытах наблюдалось заметное количество активирующихся частиц
	-10*	3,76·10 ¹³ *	
	-9,5	3,15·10 ¹³	
	-7*	6,57·10 ¹² *	
	-5,8*	1,28·10 ¹² *	
ГПМ AgJ/SiO ₂ =5/95 перетертый	-12	6,17·10 ¹³	* активность определялась при всех последующих "промывках" камеры
	-10	3,83·10 ¹³	
	-10	3,38·10 ¹³	
	-8	2,31·10 ¹³	
	-7	1,51·10 ¹³	
ГПМ AgJ/SiO ₂ =10/90 исходный	-12	1,21·10 ¹³	При последующих образованиях тумана ("промывках" камеры) во всех опытах наблюдалось заметное количество активирующихся частиц
	-10	1,15·10 ¹³	
	-9,8	1,09·10 ¹³	
	-7	4,61·10 ¹²	
	-6,5	4,1·10 ¹²	
ГПМ AgJ/SiO ₂ =10/90 перетертый	-5,2	1,17·10 ¹²	* активность определялась при всех последующих "промывках" камеры
	-12*	8,45·10 ¹³ *	
	-10	5,08·10 ¹³	
	-10	4,29·10 ¹³	
	-9	3,67·10 ¹²	
	-8	3,43·10 ¹³	
ГПМ AgJ/SiO ₂ =25/75 исходный	-6	6,26·10 ¹²	При последующих образованиях тумана ("промывках" камеры) во всех опытах наблюдалось заметное количество активирующихся частиц
	-4	9,2·10 ¹¹	
	-14	2,62·10 ¹²	
	-12	1,04·10 ¹²	
	-11	9,47·10 ¹¹	
ГПМ AgJ/SiO ₂ =25/75 перетертый	-9	1,61·10 ¹⁰	При последующих образованиях тумана ("промывках" камеры) во всех опытах наблюдалось заметное количество активирующихся частиц
	-7	<10 ⁹	
	-13,5	2,57·10 ¹³	
	-11,5	1,75·10 ¹³	
	-11,5	2,1·10 ¹³	
	-10,5	1,67·10 ¹³	
	-10	1,27·10 ¹³	
	-8,5	9,85·10 ¹²	
	-7	4,52·10 ¹²	
-7	4,02·10 ¹²		
-7	3,12·10 ¹²		
-4	4,13·10 ¹⁰		

Таблица 2 – Результаты измерений выхода активных частиц (ледяных кристаллов) в первом и последующих образованиях тумана («промывках» камеры)

Шифр состава	Т°С	Выход на 1 г порошка		Примечание
		В первом тумане	Сумма при всех "промывках" камеры	
ГПМ AgI/SiO ₂ =5/95 исходный	-10	$3,76 \cdot 10^{13}$	$2,14 \cdot 10^{14}$	5 "промывок"
	-7	$6,57 \cdot 10^{12}$	$3,15 \cdot 10^{13}$	
	-5,8	$1,28 \cdot 10^{12}$	$7,93 \cdot 10^{12}$	
ГПМ AgI/SiO ₂ =10/90 перетертый	-12	$8,45 \cdot 10^{13}$	$2,66 \cdot 10^{14}$	4 "промывки"

В целом, проведенные исследования порошковых материалов на основе иодида серебра и высокодисперсного кремния позволили сделать следующие выводы:

1. Из трех представленных образцов наиболее высокую активность имеют образцы ГПМ AgI – SiO₂ = 5/95 и ГПМ AgI – SiO₂ = 10/90.

2. Исследованные препараты ГПМ AgI – SiO₂ = 5/95 и ГПМ AgI – SiO₂ = 10/90 обеспечивают выход активных частиц более 10^{13} при T = -10°С. Выход активных частиц для образца ГПМ AgI – SiO₂ = 25/75 составляет при этой температуре $\sim 10^{12}$. Активность порошков ГПМ AgI – SiO₂ = 5/95 и ГПМ AgI – SiO₂ = 10/90 при температуре -7,0°С оказалась $\sim (4,5 \div 6,5) \cdot 10^{12}$ на 1 грамм препарата. Выход активных частиц для образца ГПМ AgI – SiO₂ = 25/75 составляет при этой температуре $< 10^9$, что ниже чувствительности установки (10^9 на 1 грамм реагента).

3. Все препараты оказались довольно крупнозернистыми (особенно образец ГПМ AgI – SiO₂ = 25/75). Были видны частицы размером от 1 до 3 мм. Поэтому часть навесок исследуемых образцов не распылялась и оседала в шприце, что могло привести к занижению полученных результатов. По этой причине было принято решение перетереть небольшую часть исходных препаратов до однородной массы и вновь провести испытания. Как видно из таблицы 1, выход активных частиц для всех исследуемых порошков увеличился во всех диапазонах температур. Для образца ГПМ AgI – SiO₂ = 25/75 это увеличение составило несколько порядков величины.

4. Образцы ГПМ AgI – SiO₂ = 5/95 и ГПМ AgI – SiO₂ = 10/90 обеспечивают более высокий выход активных частиц по сравнению со штатным пиротехническим составом с AgI, применяемым в работах по активным воздействиям и могут быть признаны перспективными для дальнейшей работы.

5. Особенностью всех испытанных образцов состоит в медленной активации частиц в первые 1–2 минуты в облачной камере. При последующих образованиях тумана («промывках» камеры) наблюдалось заметное количество активирующихся частиц. Для полного очищения камеры требовалось 4–6 «промывок». В таблице 2 приведены результаты измерений выхода активных частиц в первом и последующих образованиях тумана для некоторых образцов. Как видно из таблицы, суммарный выход активных частиц увеличивается в 3–5 раз. Причина этого явления требует дополнительного изучения.

Зав. ЦОФОАВ, к.ф.-м.н



Б.Г. Данелян

Н.с. к.ф.-м.н



Е.В. Сосникова