

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

На правах рукописи

Юдин Андрей Григорьевич

**Формирование наноструктурных оксидных и металлических
микросфер в процессе спрей-пиролиза аэрозолей растворов солей**

05.16.08 – Нанотехнология и наноматериалы (металлургия)

диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук
Кузнецов Д.В.

Москва 2018

Содержание

Введение.....	4
1 Аналитический обзор литературы.....	6
1.1 Методы получения наноструктурных порошков.....	6
1.1.1 Механохимические методы синтеза наноструктурных материалов и нанопорошков.....	6
1.1.2 Методы испарения и конденсации.....	8
1.1.3 Метод химического осаждения и золь-гель метод.....	8
1.2 Метод спрей-пиролиза.....	9
1.3 Разновидности методов спрей-пиролиза.....	20
1.3.1 Распыление в пламени.....	20
1.3.2 Распыление в печи.....	22
1.3.3 Диффузионная сушка.....	24
1.4 Влияние параметров тепломассопереноса на морфологию конечного продукта.....	25
1.5 Синтез многокомпонентных систем методом спрей-пиролиза.....	26
1.6 Инкапсулированные материалы.....	27
1.7 Синтез наноразмерных пленок с использованием метода спрей-пиролиза.....	28
1.8 Краткий обзор мирового рынка производства микросфер.....	28
1.9 Заключение по литературному обзору и задачи исследования.....	31
2 Объекты и методы исследования.....	33
2.1 Исходные материалы.....	33
2.2 Объекты исследования.....	33
2.3 Установка синтеза полых наноструктурных микросфер.....	37
2.4 Методы исследования.....	38
2.4.1 Сканирующая электронная микроскопия.....	38
2.4.2 Просвечивающая электронная микроскопия.....	38
2.4.3 Термогравиметрические исследования.....	38
2.4.4 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ.....	38
2.4.5 Анализ величины удельной поверхности материалов.....	40
2.4.6 Гранулометрический анализ.....	40
2.4.7 Санитарно-химические исследования.....	41
2.4.8 Токсикологические исследования.....	43
2.4.9 Вибрационная магнитометрия.....	43
2.4.10 Анализ плотности и пористости компактов.....	44
3 Механизм формирования полых наноструктурных микросфер.....	46
3.1 Оценка диаметра капель аэрозоля.....	46
3.2 Механизм формирования сфер в процессе спрей-пиролиза.....	49

3.3 Определение толщины стенки микросферы.....	50
3.4 Градиент температур в реакторе.....	58
4 Регулирование характеристик дисперсности и морфологии полых наноструктурных микросфер оксида никеля в процессе их формирования	60
4.1 Дисперсные и морфологические характеристики полых наноструктурных микросфер оксида никеля, полученных из ацетата никеля.....	60
4.2 Дисперсные и морфологические характеристики полых наноструктурных микросфер оксида никеля, полученных из нитрата никеля	65
4.3 Влияние параметров формирования полых наноструктурных микросфер оксида никеля, полученных по глицин-нитратной технологии, на их физико-химические характеристики	79
4.4 Выводы по четвертой главе.....	85
5 Апробация метода спрей-пиролиза для синтеза керамических металлических композитных систем	87
5.1 Синтез полых наноструктурных микросфер оксида алюминия	87
5.2 Синтез полых наноструктурных микросфер на основе многокомпонентных систем Ni:MoO ₂ и Ni:MoO ₂ :Al ₂ O ₃	93
5.3 Синтез полых наноструктурных микросфер Ni ₃ Fe	96
5.4 Выводы по пятой главе.....	104
6 Практическое значение полученных результатов.....	106
6.1 Использование полых микросфер в качестве наполнителя для лакокрасочных материалов	106
6.2 Использование порошков полых микросфер Al ₂ O ₃ в качестве наполнителя композиционных материалов медицинского назначения на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена	107
Выводы.....	113
Список литературных источников	115

Введение

Актуальность работы

В связи с быстрым развитием науки о наноматериалах (НМ) и все более широким их применением в различных областях жизни человека[1], таких как строительство, медицина, металлургия, машиностроение, приборостроение, энергосберегающие технологии и т. д., разработка новых методов регулирования морфологии и дисперсности в процессе получения высокодисперсных материалов является актуальной[2-4].

В данной работе представлена разработка способа получения наноструктурных полых микросфер на примере оксидных и металлических НМ на основе никеля с помощью термического воздействия на аэрозоли водных растворов солей металлов, полученные ультразвуковым распылением (метод ультразвукового спрей-пиролиза).

Наноструктурные материалы с особыми свойствами, в частности, полые микросферы с нанокристаллической структурой, находят свое применение в различных областях, таких как красители специального назначения (магнитные, жаростойкие, поглощающие микроволновое излучение), материалы для солнечных элементов, наполнители для композиционных материалов медицинского назначения в области эндопротезирования[5, 6]. Они также перспективны для использования в газовых датчиках, фотокатализе, в качестве материала для анодов в литий-ионных батареях. В связи с вышесказанным вопрос разработки полых наноструктурных микросфер является весьма актуальным.

Целью настоящей работы являлась разработка основ синтеза полых микросфер, состоящих из наноразмерных элементов, с использованием ультразвуковых (УЗ) аэрозольных технологий, а также принципов регулирования состава, морфологии и дисперсности получаемого материала путем изменения параметров синтеза.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

Установлены теоретические закономерности формирования капель аэрозоля водного раствора соли в процессе генерации аэрозоля в условиях высокоинтенсивного кавитационного воздействия в зависимости от концентрации исходного раствора соли в интервале 5-35 % по массе и частоты работы ультразвукового генератора в интервале 1-3 МГц.

Установлена последовательность превращений при формировании полых наноструктурных оксидных микросфер NiO в процессах дегидратации и пиролиза исходной капли распыленного солевого раствора и последующего восстановления до металла.

Путем варьирования температуры пиролиза, концентрации раствора прекурсора и степени его превращения предложены основные принципы регулирования структурных

характеристик микросфер: диаметра, распределения по размерам, среднего размера наноструктурных составляющих, толщины и пористости стенок микросфер.

Установлены основные закономерности изменения морфологии полых наноструктурных микросфер Ni в процессе металлизации микросфер NiO, связанные с увеличением среднего размера структурных элементов, составляющих стенки полых микросфер, с 10-20 до 30-60 нм и появлением пор.

Показана возможность получения оксидных, металлооксидных и металлических полых наноструктурных микросфер заданного химического состава и показаны перспективы их практического использования.

Практическое значение полученных результатов:

Разработаны режимы получения оксидных, металлооксидных и металлических полых микросфер с заданными фазовым составом, морфологией и дисперсностью с использованием методики ультразвукового распылительного пиролиза.

На примере микросфер NiO показана возможность управления размерными характеристиками полых наноструктурных микросфер в процессе их синтеза в интервале 0,5-10 мкм.

Показана возможность получения различных типов наноструктурных материалов методом ультразвукового спрей-пиролиза, в частности, возможность синтеза полых наноструктурных микросфер оксидов NiO, Al₂O₃, шпинели NiFe₂O₄, многокомпонентных металлооксидных Ni:MoO₂ и Ni:MoO₂:Al₂O₃, а также металлических наноструктурных порошков Ni₃Fe с заданным химическим составом.

Установлена перспективность применения полых наноструктурных микросфер в качестве улучшающих механические свойства наполнителей для композиционных материалов на основе органической матрицы, в частности, сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМП), а также их использования в качестве пигментов специального назначения для лакокрасочных материалов.

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Методы получения наноструктурных порошков

В настоящее время разработано множество методов получения наноматериалов, к которым предъявляются следующие основные требования:

- получение материала контролируемого состава с воспроизводимыми свойствами;
- защита от окисления и агрегирования для обеспечения стабильности свойств во времени;
- монодисперность частиц или зерен получаемого материала;
- производительность и экономичность.

Существуют две основные классификации методов получения наноматериалов. Первая подразделяет все методы на «сверху вниз» и «снизу вверх», т. е. от массивных материалов к наносостоянию и от атомов и молекул к наносостоянию соответственно. В основе второй классификации лежит природа основного процесса, результатом которого является образование наноматериалов. В соответствии с данной классификацией выделяют механические, физические, химические, физико-химические и биологические методы получения.

На рисунке 1.1 представлена схема физических и химических методов получения наноструктурных материалов и нанопорошков.

1.1.1 Механохимические методы синтеза наноструктурных материалов и нанопорошков

Механосинтез является разновидностью механических методов синтеза наноструктурных материалов и нанопорошков сложного состава.

Основное действие, оказываемое на исходный материал при механическом измельчении, – это ударное и истирающее воздействие, приводящее к диспергированию твердых веществ. Как правило, воздействие на исходный материал носит импульсный, локальный характер, что приводит к формированию большого количества дефектов в материале, в результате чего происходит измельчение вещества, повышается скорость массопереноса и перемешивания компонентов и, как следствие, активируется химическое взаимодействие твердых тел.

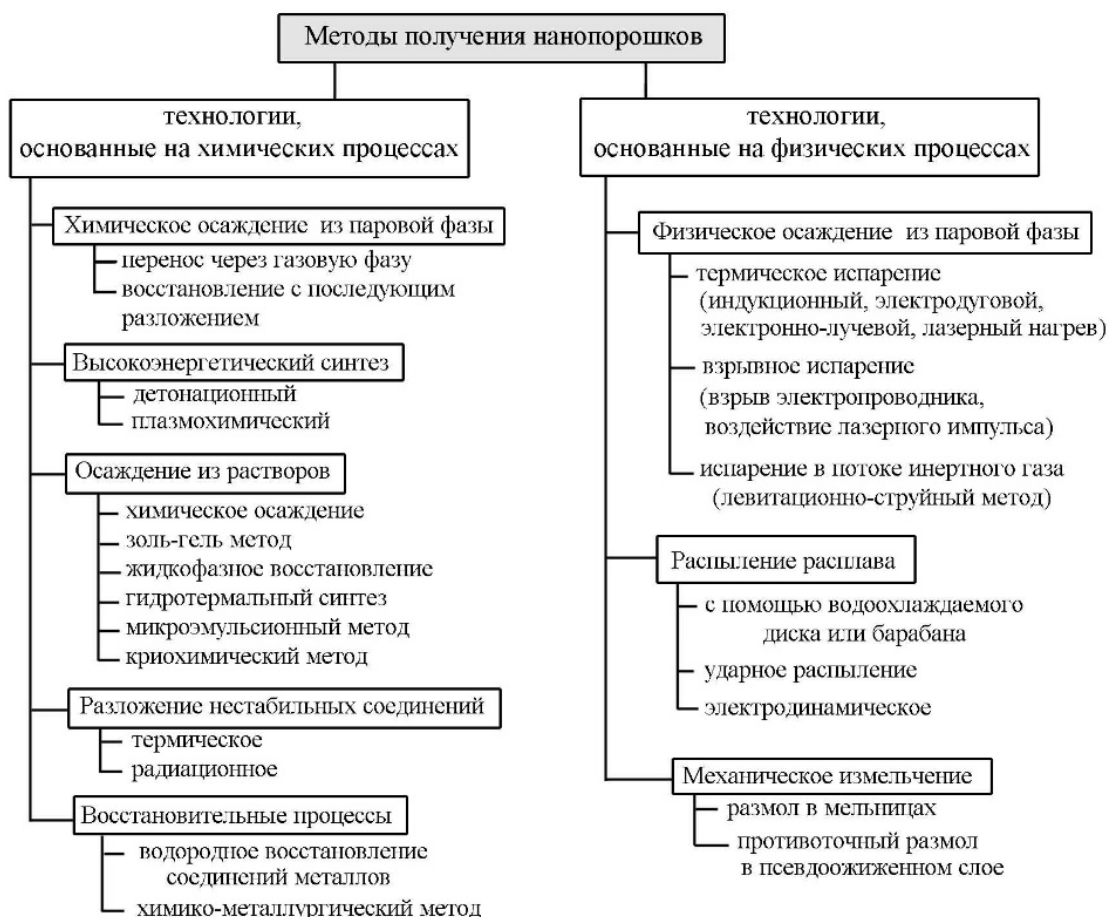


Рисунок 1.1 – Основные физические и химические методы получения наноструктурных материалов и нанопорошков[7].

Для измельчения исходных материалов механическими методами используются шаровые[8], планетарные[8], вибрационные[9-21], вихревые, гироскопические, струйные мельницы и атриторные устройства.

Положительными сторонами механохимического синтеза являются:

- относительно простая технология;
- универсальность;
- возможность получения нанопорошков сплавов, интерметаллидов, композитов.

Недостатки метода:

- трудно получать порошки с одинаковым размером частиц и заданной формой;
- нет возможности изготавливать особо чистые материалы, т. к. в процессе дробления материалы загрязняются продуктами истирания мелющих тел или рабочих органов мельниц;
- сложно регулировать свойства материалов, такие как морфология и дисперсность, в процессе их получения.

Механохимический метод сочетает в себе возможность получения дисперсных материалов механическим воздействием с одновременным протеканием химических реакций.

1.1.2 Методы испарения и конденсации

К методам испарения и конденсации относятся химическое и физическое осаждение из газовой фазы.

Различие этих методов заключается в том, что в процессе физического осаждения происходит только изменение агрегатного состояния исходного материала, а в методе химического осаждения, помимо изменения агрегатного состояния, может происходить химическое взаимодействие.

Методы испарения-конденсации различаются способом перевода исходного материала в газовую фазу, то есть методом подвода энергии к исходному материалу, атмосферой в реакционной зоне, схемой конденсации паров материала, системой сбора продуктов. Исходный материал может быть в виде слитка, порошка, проволоки, а также в виде компакта из порошка. Подвод энергии может происходить за счет непосредственного нагрева, пропускания электрического тока через проволоку, электродугового разряда в плазме, индукционного нагрева токами высокой и сверхвысокой частоты, лазерного излучения, электроннолучевого нагрева. Испарение и конденсация могут протекать в вакууме, в неподвижном инертном газе, в потоке газа, в том числе в струе плазмы. Данные методы позволяют получать не только порошки, но и покрытия.

Следует особо отметить плазмохимический метод синтеза наноструктурных материалов и нанопорошков, который в настоящее время является одним из немногих промышленных методов синтеза нанопорошков[22-29].

1.1.3 Метод химического осаждения и золь-гель метод

Одним из наиболее простых методов получения наноструктурных материалов и нанопорошков является метод химического осаждения. Суть метода заключается в осаждении гидроксидов металлов из растворов солей путем взаимодействия с осадителями, роль которых могут играть как щелочные растворы (LiOH , NaOH , KOH , NH_4OH и т. д.), так и кислотные растворы (HCl , HNO_3 и т. д.)[30].

Представленные методы получения наноструктурных материалов и нанопорошков имеют как преимущества, так и недостатки, поэтому проблема разработки методов синтеза,

обладающих высокой производительностью и позволяющих контролировать структурные характеристики конечного продукта в процессе синтеза, остается открытой и актуальной.

Одним из перспективных физико-химических методов синтеза наноструктурных материалов и нанопорошков является метод спрей-пиролиза, сочетающий использование аэрозольных технологий и термического воздействия на прекурсор. Особенности метода можно назвать локальность воздействия, высокоградиентное воздействие и малое время протекания процесса, что соответствует требованиям синтеза наноструктурных материалов и нанопорошков. Вместе с тем процессы, протекающие в ходе синтеза продукта, пока еще мало изучены.

1.2 Метод спрей-пиролиза

Как было отмечено выше, в качестве требований к методам синтеза высокодисперсных систем относят: контроль состава с воспроизводимыми свойствами и дисперсностью, обеспечение временной стабильности синтезируемого материала, продуктивность, экономичность.

Однако с точки зрения интенсивности воздействия на материал важным требованием к процессам синтеза наноразмерных и наноструктурных материалов является также создание сильно-нестационарных условий в процессе синтеза (создание градиентов по температуре, концентрации, давлению, времени воздействия, локализация воздействия, и т. д.)

Метод спрей-пиролиза сочетает в себе использование аэрозольных технологий с процессами дегидратации и разложения солей металлов. К преимуществам использования метода можно отнести: возможность синтезировать материалы различного химического состава и высокой чистоты, организацию непрерывного производства, экономичность, высокую скорость процесса превращения, получение материалов с различной морфологией.

В настоящее время метод спрей-пиролиза широко используется в производстве сухих пищевых продуктов, удобрений, оксидной керамики и фармацевтических препаратов. Метод спрей-пиролиза позволяет получать материалы с различной морфологией[31].

В литературе встречаются несколько разновидностей метода распылительного пиролиза в зависимости от типа распылителя, способа подвода энергии к прекурсор и процессов, происходящих во время синтеза[32, 33]. Наиболее часто встречаются следующие разновидности метода: распылительная сушка, спрей-пиролиз в пламени, электро-спрей-пиролиз, спрей-сушка с вымораживанием. Во всех разновидностях метода можно выделить следующие стадии: растворение металлосодержащего компонента в растворителе, образование суспензии и распыление полученного раствора или суспензии с образованием

капель аэрозоля. Далее под воздействием подводимой энергии происходит выпаривание растворителя, после чего могут происходить химические реакции разложения, взаимодействия с газами окружающей среды и с другими компонентами в растворе. Следует отметить еще одну особенность данного метода: получаемый материал может представлять собой сферические частицы, что обуславливает перспективность использования метода спрей-пиролиза для получения высокодисперсных систем специального назначения, а также инкапсулированных материалов.

Основная идея метода спрей-пиролиза заключается в создании высокоградиентных температурных воздействий на капли раствора соли или суспензии размером несколько микрон. Основными этапами процесса являются: атомизация исходного раствора соли, эволюция капли раствора соли (выпаривание растворителя/протекание химических реакций), улавливание полученного материала[32,33].

Поскольку аэрозоли являются основными объектами, подвергающимися обработке в процессе спрей-пиролиза, целесообразно ознакомление со свойствами аэрозольных систем и методами их получения.

Общие сведения об аэрозолях

Аэрозоли – это системы с газовой дисперсионной средой, в которых частицы дисперсной фазы находятся во взвешенном состоянии.

Сыпучие материалы можно рассматривать как осадок аэрозолей с твердой дисперсной фазой, т. е. как систему твердое тело – газ.

Для аэрозолей сложилась своя классификация в зависимости от агрегатного состояния и размеров частиц дисперсной фазы, представленная в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Классификация аэрозолей

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Обозначение	Название
Твердая	Газовая	Т/Г	Дым, пыль
Жидкая	Газовая	Ж/Г	Туман, капли
Твердая и жидкая	Газовая	Т, Ж/Г	Смог
Пена	Газовая	Ж, Г/Г	Жидкая аэрозольная пена
Газовые	Газовая	Т, Г/Г*	Твердая аэрозольная пена
образования	Газовая	Г/Г*	Клатраты, газовые гидраты

Г – газ, Ж – жидкость, Т – твердая фаза

*Образование такой системы маловероятно

Простейшими являются аэрозоли, дисперсная фаза которых состоит только из твердых частиц или из капель. Каждая из разновидностей аэрозольных систем имеет свое

название. Высоко- и среднедисперсные системы типа твердое тело – газ принято называть дымом, а грубодисперсные – пылью[34].

Кроме основных, существуют менее распространенные, но не менее важные аэрозольные системы. В аэрозольных жидких и твердых пенах газовый пузырек окружен пленкой (жидкой и твердой). Жидкие аэрозольные пены, в которых газовый пузырек обрамлен жидкой пленкой, применяют для тушения пожаров. Пепел и извергаемая вулканами лава состоят из частиц, поры которых заполнены газом. Аэрозоли, сформированные из подобных частиц, можно рассматривать как твердые пены.

Для аэрозолей свойственны агрегативная и седиментационная устойчивость или неустойчивость. В них протекают процессы коагуляции, коалесценции и оседания, что приводит к изменению состава и свойств этих систем[35,36]. Концентрация и размер частиц дисперсной фазы аэрозолей все время изменяются: частицы возникают и исчезают, укрупняются и дробятся на более мелкие, перемещаются, т. е. какая-то часть частиц аэрозольной системы покидает ее, что компенсируется за счет притока новых частиц.

Получать частицы дисперсной фазы аэрозолей возможно диспергированием или конденсационным способом[35].

Электрические свойства аэрозолей

Газовая среда аэрозолей обуславливает отличие их свойств от систем с жидкой дисперсной средой. Одно из таких отличий связано с электрическим зарядом аэрозольных частиц, которые возникают в результате трения твердых частиц при образовании аэрозолей, при дроблении жидкости, адсорбции ионов и вследствие ряда других причин.

Электрические свойства аэрозолей принципиально отличаются от электрических свойств золь и суспензий. Для систем типа твердая дисперсионная фаза и жидкая дисперсная среда электрический заряд возникает в результате взаимодействия между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды. При этом образуется двойной электрический слой, происходит компенсация заряда частиц, а между сблизившимися частицами возникает электростатическая сила отталкивания.

Заряд частиц аэрозолей не компенсируется, является избыточным, частицы могут иметь заряды различного знака (отсутствует униполярность), часть частиц может иметь заряд одного знака, а другая – противоположного, или даже быть нейтральной[36].

Устойчивость аэрозолей

Агрегативная устойчивость аэрозолей в значительной степени обусловлена особенностями газовой дисперсионной среды. Подвижность частиц в газовой среде и отсутствие электростатических сил отталкивания приводят к тому, что вероятность, которая характеризует кинетику коагуляции, равна единице или близка к ней. Это означает, что

процесс идет по механизму быстрой коагуляции, в результате которой частицы укрупняются и образуют агрегаты.

Вязкость воздуха примерно в 1000 раз меньше вязкости воды, поэтому седиментационная устойчивость аэрозолей ниже, чем суспензий. Для высокодисперсных аэрозолей характерны более интенсивные броуновское движение и диффузия, чем для зольей.

Для частиц диаметром более 0,5 мкм скорость броуновского движения не может конкурировать со скоростью седиментации. Для частиц диаметром менее 0,5 мкм (500 нм) скорость броуновского движения превышает скорость седиментации, что означает установление седиментационно-диффузионного равновесия – высокодисперсная система становится седиментационно-устойчивой[37].

В результате броуновского движения и диффузии высокодисперсные частицы приобретают способность перемещаться в вертикальном и горизонтальном направлениях. Коэффициент диффузии в жидкой среде может колебаться в пределах 10^{-8} - 10^{-10} м²/с. В воздушной среде он имеет более высокие значения и может достигать 10^{-6} м²/с, а это означает, что движение высокодисперсных частиц одного и того же размера в воздухе будет интенсивнее, чем в жидкости[35-37].

В аэрозолях в сильно разреженной газовой атмосфере, а тем более в безгазовом пространстве, отсутствует броуновское движение, т. е. самопроизвольное движение частиц под действием кинетической энергии молекул дисперсионной среды и диффузии. Перевести частицы в аэрозольное состояние можно с помощью механических процессов или взрыва, при этом одновременно может протекать процесс диспергирования.

На частицу со стороны воздушного потока действует аэродинамическая сила, зависящая от скорости этого потока v и направленная вертикально. Необходимым условием перехода частиц в воздушную среду является превышение горизонтально-направленной аэродинамической силы $F_{aэ}^r$ над суммарным действием сил аутогезии $F_{aут}$ и веса частиц P [36]:

$$F_{aэ}^r > \mu \cdot (F_{aут} + P), \quad (1.1)$$

где $F_{aэ}^r$ – горизонтальная составляющая аэродинамической силы, Н;

μ – коэффициент внутреннего трения, учитывающий различное направление действия сил;

$F_{aут}$ – суммарное действие сил аутогезии, Н;

P – вес частицы, Н.

Если сила аутогезии намного превышает вес, то условие упрощается:

$$F_{aэ}^r \geq \mu \cdot F_{aум}, \quad (1.2)$$

где $F_{aэ}^r$ – горизонтальная составляющая аэродинамической силы, Н;

μ – коэффициент внутреннего трения, учитывающий различное направление действия сил;

$F_{aум}$ – суммарное действие сил аутогезии, Н.

При турбулентном течении перемещение воздуха сопровождается интенсивным перемешиванием, и аэродинамическая сила, действующая на частицу, определяется по формуле:

$$F_{aэ}^r = c_x \cdot \rho \cdot B_q \cdot (v^2 / 2), \quad (1.3)$$

где $F_{aэ}^r$ – горизонтальная составляющая аэродинамической силы, Н;

c_x – коэффициент сопротивления частиц;

ρ – плотность воздуха, кг/м³;

B_q – площадь сечения частиц, м²;

V – скорость воздушного потока, м/с.

После отрыва частиц под действием воздушного потока возникает вертикальная составляющая аэродинамической силы $F_{aэ}^v$. Горизонтально и вертикально направленные силы обуславливают переход частиц в аэрозольное состояние.

Учитывая вышеизложенное, скорость воздушного потока, необходимая для перевода частиц в аэрозольное состояние, будет определяться по формуле:

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot \mu \cdot F_{aум}}{B_q \cdot \rho \cdot c_x}}, \quad (1.4)$$

где V – скорость воздушного потока, м/с;

μ – коэффициент внутреннего трения, учитывающий различное направление действия сил;

$F_{aум}$ – суммарное действие сил аутогезии, Н;

B_q – площадь сечения частиц, м²;

ρ – плотность воздуха, кг/м³;

c_x – коэффициент сопротивления частиц.

В формуле (1.4) не учтено образование пограничного слоя, в котором скорость воздушного потока уменьшается от определенного значения до нуля.

Для улавливания дисперсной фазы применяют различные методы. Крупные частицы осаждаются в пылевых камерах. Широко применяются мокрые уловители – скрубберы, в которых частицы смачиваются и оседают на дно. Эффективна очистка в электрофильтрах (аппаратах Коттрела), в которых генерируются отрицательно заряженные газовые ионы и электроны на коронирующем электроде. Отрицательные ионы, двигаясь к положительному осадительному электроду, отдают частицам аэрозоля свой заряд, которые, заряжаясь, начинают перемещаться в том же направлении. На положительном электроде частицы теряют заряд и осаждаются. Однако эффективность всех методов уменьшается с увеличением дисперсности аэрозолей, поэтому для разрушения высокодисперсных аэрозолей используют методы предварительной коагуляции. Наиболее эффективен метод улавливания аэрозолей, основанный на конденсации паров жидкости в среде аэрозоля, где частицы аэрозоля выступают в роли центров конденсации, укрупняются и коагулируют из-за конденсации на них паров воды[37, 38].

Прямолинейное движение частиц аэрозолей

Механика аэрозолей характеризуется той особенностью, что из трех групп сил, действующих на частицы, – внешних сил (силы тяжести, электростатических сил и т. д.), сопротивления среды и сил взаимодействия между частицами, последние в большинстве случаев значительно меньше остальных, и ими можно пренебречь, т. е. считать движения частиц независимыми друг от друга. Таким образом, исследование механики аэрозолей может быть сведено к теоретическому и экспериментальному изучению движения отдельных частиц в сопротивляющейся среде под действием различных внешних сил, в случае необходимости вводится поправка на взаимодействие между частицами[39].

Рассмотрение динамики аэрозолей целесообразно начать с простейшего случая – равномерного движения частиц под действием постоянной силы. Наиболее изучено как теоретически, так и экспериментально движение шарообразных частиц.

Форма уравнений, выражающих некоторые свойства аэрозолей, в том числе сопротивление газообразной среды движению частиц, зависит от величины отношения радиуса частиц (r) к средней длине свободного пути молекул газа (l). При r меньше l , т. е. в высокодисперсных аэрозолях или при малых давлениях газа, движение частиц носит молекулярный характер: оно не нарушает распределения скоростей молекул среды ни по

величине, ни по направлению и не создает в газе никаких течений[39]. Сопротивление газа обусловлено в данном случае тем, что впереди о поверхность движущейся частицы ударяется большее число молекул и с большей скоростью, чем сзади. Величина сопротивления должна быть в этом случае пропорциональна поверхности, т. е. квадрату радиуса частицы. Если масса частицы значительно больше массы молекул газа m_g , т. е. уже при $r=0,5 \cdot 10^{-7}$ см, сопротивление среды при рассматриваемом «молекулярном» режиме движения частиц выражается формулой[40]:

$$F_M = - \frac{3}{4} \cdot \pi \cdot \alpha \cdot n_g \cdot m_g \cdot G_g \cdot r^2 \cdot V, \quad (1.5)$$

где α – коэффициент, величина которого зависит от механизма отражения молекул газа от поверхности частицы;

m_g – масса молекулы газа, кг;

n_g – число молекул газа в 1 см^3 ;

G_g – их средняя скорость м/с;

r – радиус частицы, м;

V – скорость частицы, м/с.

В случае, когда r много больше, чем l , сопротивление среды движению шарообразных частиц выражается формулой Стокса:

$$F_M = -6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot V, \quad (1.6)$$

где F_M – сила сопротивления среды, Н;

η – вязкость газа, Па·с;

r – радиус капли аэрозоля, м.

Механизм образования аэрозоля с использованием ультразвука

Механизм формирования аэрозоля при разрушении воздушного пузырька у поверхности раствора довольно сложен. Он включает в себя образование капель двух типов: реактивных – больших и тяжелых, выбрасываемых со дна пузырька ударной волной, и пленочных – меньших размеров, формируемых из тонкой поверхностной пленки, разрываемой пузырьком. Реактивные капли обычно довольно быстро падают обратно на поверхность жидкости, а пленочные легко уносятся воздушными потоками.

В процессе распыления исходного раствора соли или суспензии важным параметром является диаметр формирующихся капель аэрозоля. В случае использования ультразвуковых технологий наблюдается формирование капель наименьшего диаметра по сравнению с другими методами распыления и с наиболее узким распределением капель по размерам.

Из литературных данных[41-44] можно определить основные параметры, влияющие на диаметр капель аэрозоля (формула 1.7). К ним относятся: поверхностная энергия раствора, плотность раствора (концентрация) и частота работы ультразвукового генератора.

$$d = \left(\frac{\pi \sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3}, \quad (1.7)$$

где σ – поверхностная энергия, Дж/м²;

ρ – плотность раствора кг/м³;

f – частота работы ультразвукового генератора, Гц;

d – диаметр формирующейся капли аэрозоля, м³.

Это выражение носит имя Ланге и представляет собой наиболее часто встречающееся выражение для определения диаметра капель, формирующихся в процессе ультразвукового воздействия на исходный раствор соли или суспензии.

Методы распыления

Метод, с помощью которого осуществляется распыление исходного раствора соли или суспензии, является ключевым параметром, определяющим размеры и форму капель формирующегося аэрозоля. Существует несколько методов распыления. Один из них – термическое воздействие, т. е. нагрев раствора до температуры, близкой к температуре испарения растворителя, однако процесс является малоэффективным и дорогостоящим. К другим методам распыления исходного раствора (суспензии) относятся гидравлический, пневматический, механический, электростатический и ультразвуковой методы распыления.

Гидравлическое распыление. При гидравлическом распылении подвод энергии к распыляемому раствору осуществляется за счет повышения скорости потока при повышении давления жидкости в сопле. Технически процесс распыления осуществляется через форсунки различной формы и устройства, которые можно разделить по принципу действия на ударные (диспергирование происходит за счет удара струи об отражатель), струйные (струя диспергируется под воздействием перепада давления при прохождении через сопло), центробежные (распыление происходит за счет действия центробежной силы при вращении диска или шнека), центробежно-струйные (модификация струйных систем – диспергирование происходит за счет взаимодействия потоков жидкости), ударно-струйные

(совмещает в себе диспергирование жидкости за счет перепада давления при прохождении через форсунки и удара об отражатель).

Наиболее распространены струйные форсунки.

Гидравлическое распыление имеет ряд ограничений, не позволяющих его применять для распыления:

- высоковязких жидкостей, которые применяются в химической промышленности;
- жидкостей с небольшим расходом;
- при получении мелкодисперсных капель.

Механическое распыление. Диспергирование жидкости при механическом распылении происходит за счет разгона жидкости на быстровращающемся диске за счет центробежных сил. Механические диспергаторы различаются по двум основным признакам: по способу диспергирования жидкости (с непосредственной подачей на распылитель и погружные диспергаторы) и по конструкции рабочего элемента (звездочные, чашечные, дисковые, конусные, сопловые с реактивным распылением).

Из преимуществ механического распыления следует отметить возможность формирования широкого аэрозольного факела, однако его недостатком является наличие вентиляционного эффекта. Все погружные диски отличаются неравномерностью распределения жидкости по периметру непогруженной части, что приводит к полидисперсности получаемого аэрозоля.

Пневматическое распыление. При использовании пневматического распыления подвод энергии к диспергируемой жидкости осуществляется путем ее взаимодействия с потоком газа-носителя, при этом скорость потока газа составляет порядка 50-300 м/с, а скорость потока жидкости значительно меньше. Классификацию форсунок пневматических распылителей можно провести по 4 основным признакам.

В качестве первого признака выделяется перепад давления между диспергируемой жидкостью и потоком диспергирующего газа. По перепаду давления пневматические форсунки подразделяются на форсунки низкого давления (давление жидкости 30-200 кПа, газа 10-25 кПа), высокого давления (давление жидкости 5-500 кПа, газа 0,1-0,6 МПа) и пневмогидравлические (давление жидкости 0,05-0,5 МПа, газа 50-200 кПа).

Вторым признаком является место взаимодействия диспергируемой жидкости и диспергирующего газа. По месту взаимодействия пневматические форсунки делятся на форсунки внешнего смешения (смешение и процесс диспергирования жидкости происходят за пределами форсунки, в непосредственной близости от сопла) и форсунки внутреннего смешения (смешение и диспергирование происходят непосредственно перед форсункой).

Третий признак – распределение массы диспергируемой жидкости и газа-носителя, по которому форсунки подразделяют на одно- и многоструйные. В одноструйных форсунках происходит взаимодействие одного потока диспергируемой жидкости и одного потока газа. Форсунки данного типа могут быть форсунками как внешнего, так и внутреннего типа смешения. В многоструйных форсунках либо поток жидкости взаимодействует с несколькими потоками газа, либо поток газа взаимодействует с несколькими потоками диспергируемой жидкости.

Четвертый признак – направление потоков диспергируемой жидкости и газа непосредственно перед процессом взаимодействия. По этому признаку можно выделить распылители с однонаправленным, встречным и перекрестным движением потоков. По характеру движения потоков перед распылителем форсунки подразделяются на прямоструйные и вихревые. В прямоструйных форсунках жидкость и газ вытекают из каналов в виде сплошной (цилиндрической, кольцевой или плоской) струи. В вихревых форсунках жидкости или газу, или обоим потокам перед их взаимодействием придается вращательное движение – противоположное или однонаправленное.

Применение такого типа форсунок позволяет генерировать аэрозоль с диаметром капель порядка 100-200 мкм, при этом отсутствует зависимость качества распыления от количества диспергируемой жидкости. Данные форсунки характеризуются высокой надежностью. Также возможно применение пневматических форсунок в случае диспергирования вязких жидкостей.

В качестве недостатков данного типа распылителей можно выделить:

- малую энергоэффективность (60 кВт на 1 т жидкости);
- использование агента и специального оборудования затрудняют эксплуатацию метода;
- большой разброс капель по размеру.

Электростатическое распыление. При использовании данного метода диспергирования подвод энергии к тонкому слою диспергируемой жидкости осуществляется путем сообщения ему электростатического заряда. Кулоновские силы действуют на пленку жидкости, заставляя ее распадаться на капли, размеры которых позволяют уравновесить силы взаимного отталкивания капель силами поверхностного натяжения. Техническая реализация осуществляется путем подвода потенциала к штуцеру распылителя, электростатической индукцией, коронным зарядом и другими способами. Распыление проводится с использованием специальных форсунок электростатического распыления. Эти форсунки, в которых происходит искусственная электризация диспергируемой жидкости, можно разделить на три группы непосредственно по диспергируемому материалу: для

распыления жидкостей (применимо и к вязким веществам), для нанесения покрытий, для распыления порошков.

В качестве недостатков этого метода можно отметить то, что для его применения используется дорогостоящее оборудование и расходуется большое количество энергии. Малая производительность и высокая сложность оборудования также относятся к недостаткам метода. Он используется в некоторых типах распылительных сушилок и для нанесения покрытий путем распыления.

Ультразвуковое распыление. Использование ультразвукового распыления переводит жидкость в аэрозольное состояние за счет увеличения поверхностной энергии пленки жидкости путем наложения на нее механических колебаний высокой интенсивности ультразвуковой частоты. Такой вид распыления экономичен, получаемые капли имеют диаметр 0,1-10 мкм, но у него небольшая скорость распыления – менее 2 см³/мин.

Преимущества применения ультразвукового распыления:

- высокая энергоэффективность метода;
- мелкодисперсное распыление;
- монодисперсное распыление;
- высокая производительность;
- распыление высоковязких жидкостей без дополнительного агента;
- наличие в каплях жидкости циркуляционных токов, которые способствуют теплообмену и массопереносу на поверхности капли;
- применение ультразвука не создает дополнительных помех в виде шума.

Сравнение различных методов распыления, которые представлены выше, а также изучение некоторых источников[45-47], позволяют составить сравнительную таблицу методов распыления жидкостей.

Таблица 1.2 – Сравнение основных параметров различных методов распыления жидкостей

Способ распыления	Размер капли, мкм	Скорость распыления, см ³ /мин	Скорость полета капли, м/с
Гидравлическое	50-350	–	150-300
Пневматическое	100-200	>3	50-300
Механическое	8-150	–	60-100
Электростатическое	0,1-10	300-500	1-5
Ультразвуковое	0,5-10	<2	0,2-0,4

Приведенные в таблице 1.2 данные показывают, что применение ультразвукового распыления жидкостей является важным направлением промышленного применения

ультразвука. Использование метода ультразвукового распыления для получения дисперсных керамических материалов является перспективной технологией[48-58].

1.3 Разновидности методов спрей-пиролиза

В настоящее время в литературе встречается большое многообразие технологических исполнений установок синтеза наноматериалов или микросфер методом спрей-пиролиза, таких как: распыление в пламени, в печи, диффузионная сушка, также существуют технологии заморозки аэрозольных частиц. В качестве основных процессов, происходящих при синтезе наноразмерных элементов данным методом, можно назвать сочетание самосборки с аэрозольными технологиями[5], в которых исходными материалами могут быть как растворы, так и суспензии, что значительно расширяет спектр получаемых материалов[59].

Достоинством, заслуживающим внимания, является тот факт, что метод позволяет получать частицы сферической формы, не склонные к агломерации, с достаточно узким распределением частиц по размерам, что в значительной степени упрощает последующую работу с материалом. К преимуществам данного метода можно также отнести высокую скорость протекания процессов и возможность организации непрерывного процесса получения продукта[60].

При использовании в качестве исходных прекурсоров суспензий возможно получение композиционных порошковых материалов, как инкапсулированных, так и наноразмерных частиц, встроенных в матрицу микронных частиц. Получение такого рода материалов возможно благодаря использованию широкого спектра материалов с различными физическими и химическими свойствами, а также регулированию параметров синтеза материала в процессе спрей-пиролиза[61].

1.3.1 Распыление в пламени

Процессы пиролиза с применением пламени наиболее широко используются в производстве благодаря своей экономичности. В реакторе энергия пламени используется для проведения химических реакций и дальнейшего производства кластеров, которые вырастают до наночастиц в процессе коагуляции и/или коалесценции при высокой температуре. Есть два разных пути для получения наночастиц, а именно: пиролиз пара и пиролиз водного раствора химического соединения.

Пиролиз аэрозоля в пламени – метод, предполагающий использование для начала процесса исходное вещество в жидкой фазе. Жидкость подается насосом и перемешивается с кислородом, что приводит к образованию брызг. Испарение и воспламенение аэрозоля начинаются в кольце пламени, которое возникает в центре форсунки. В процессе сжигания жидкость выпаривается, и далее идет реакция пиролиза в пламени[62].

Пиролиз аэрозоля в пламени является реакцией с факелом исходного материала в газовой фазе. При синтезе наночастиц Al_2O_3 порошок безводного хлорида алюминия доводится до парообразного состояния и вводится с помощью инертного газа (например, азота) в кислородно-топливное пламя этилена. Процесс горения происходит при температуре более 2000 °С, где соль хлорида алюминия разлагается на HCl и Al_2O_3 . Метод позволяет получать частицы размером 10-30 нм, а в случае распыления Al_2O_3 – 40-70 нм.

Эти процессы позволяют получать: субмикронный размер частиц, узкое распределение частиц по размеру, гомогенный состав. Тем не менее, использование пиролиза аэрозоля не всегда пригодно для получения композита из двух или более порошков из-за различия в растворимости большинства металлических солей в исходном растворе, что часто становится причиной неомогенности порошка, получаемого пиролизом аэрозоля.

В работе[63] представлена возможность синтеза наноструктурных порошков оксида алюминия, допированного железом, методом спрей-пиролиза в пламени. В качестве исходных реактивов использовались ацетилацетат алюминия и ферроцен. Синтезированные порошки находят применение в процессах очистки воды и выхлопных газов (как катализатор дожигания оксидов азота и угарного газа до высших оксидов).

В работе[64] предложено исследование возможности синтеза наночастиц TiO_2 , допированных неодимом и эрбием, методом распыления аэрозолей растворов солей в пламени. Оксид титана (IV) на сегодняшний день находит широкое применение в фотохимической и фотоэлектрохимической областях. Однако его широкое применение сдерживается широкой запрещенной зоной (3,2 эВ). В свою очередь, TiO_2 , допированный оксидами переходных редкоземельных металлов, обладает меньшей запрещенной зоной. Это приводит к повышению свойств фотолюминесценции и повышает поглощающую способность в ультрафиолетовом спектре. В значительной степени на характеристики фотолюминесценции оказывает влияние кристалличность полученных образцов.

В качестве исходных реактивов использовались изопропоксид титана и ацетилацетонаты неодима (III) и эрбия (III) в качестве растворителя. Распылению подвергался 0,01 М (киломоль/л) раствор, при этом соотношение изопропоксида титана и ацетилацетонатов составляет 99,5 и 0,05 % моль. В качестве топлива использовался метан, а

в качестве окислителя – кислород. Исходный раствор впрыскивался непосредственно в центр факела.

Полученный порошок оксида титана (IV) и оксида титана, допированного неодимом и эрбием, представляет собой порошок с частицами сферической формы и распределением в интервале от 40 нм до 1 мкм. При этом при добавлении редкоземельных металлов в образец происходит смещение пика распределения со 150 нм для чистого оксида титана к 400-500 нм для TiO_2 , допированного редкоземельными элементами.

1.3.2 Распыление в печи

В работе[65] представлены результаты синтеза наночастиц оксида церия методом спрей-пиролиза в печи. Метод дает возможность получения сложных соединений. В качестве примера можно привести синтез двойной шпинели (MgAl_2O_4) – (ZrO_2) методом пиролиза ультразвукового аэрозоля двухсопельного распыления[66]. Подобные материалы на основе шпинели MgAl_2O_4 находят свое применение в качестве огнеупорного материала для печей и огнеупорных кирпичей за счет высокой температуры плавления (2105°C) и высокой устойчивости к воздействию кислотных и щелочных сред[67-69]. Также эти материалы находят использование как датчики влажности[70-72].

В качестве исходных реактивов для получения двойной шпинели использовались $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в стехиометрическом соотношении для получения MgAl_2O_4 и $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в качестве стабилизатора для получения оксида циркония. В качестве газа-носителя для образования MgAl_2O_4 использовался Ar, а для образования $\text{ZrO}_2 - \text{O}_2$. Температура в реакторе трубчатой печи составляла 900°C . В качестве распылителя использовались два ультразвуковых генератора.

Синтезированы цельные и полые сферические частицы, а также их фрагменты. Диаметр сферических частиц находится в интервале от 0,1 до 1,4 мкм. Композиты MgAl_2O_4 с ZrO_2 предположительно увеличивают механическую прочность, так как установленная вязкость разрушения максимальна и составляет $6,3 \text{ МПа/м}^2$, а предел прочности при изгибе керамики на основе ZrO_2 , диспергированного $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, достигает 400 МПа[67-69].

Сферические частицы с диаметром около 0,5 мкм являются сплошными. Однако при диаметре около 1,5 мкм они становятся полыми, внутренняя часть больших частиц просвечивается. Особенно большие частицы могли образоваться за счет коалесценции частиц при распылении и пиролизе.

В работе[73] показана возможность синтеза сферических частиц оксида циркония методом спрей-пиролиза. За счет добавления перекиси водорода в распыляемый раствор повышается сферичность получаемых микросфер оксида циркония.

В статье[74] предложена методика модификации наноразмерных частиц оксида титана методом спрей-пиролиза. Были получены мелкие частицы типа ZnO-TiO_2 , CdS-TiO_2 , ZnS-TiO_2 и Ag-TiO_2 в результате пиролиза сверхзвукового распыления суспензии TiO_2 в водных растворах солей металлов.

В работе[75] нанопорошки оксида цинка получали из ацетата цинка с использованием нитрата лития как добавки, препятствующей агломерации и росту частиц ZnO , средний размер которых составил 26 нм. Рентгеновская дифракция, эмиссионная сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия показали, что размер и морфология частиц ZnO строго зависят от температуры и времени их нахождения в реакционной зоне.

Из растворов ацетата цинка и нитрата лития с концентрациями от 0,1 до 0,5 моль/л с использованием ультразвуковых генераторов получали аэрозоль, который затягивался в реакционную зону потоком газа-носителя (N_2) со скоростью 1-5 л/мин. Размеры реактора составляли 400-1000 мм в длину и 13 мм в диаметре. Температура в реакционной зоне изменялась от 430 до 630 °С. Получены микрочастицы с размерами 0,3-2 мкм неправильной формы, состоящие из наночастиц размером порядка 15-40 нм.

В работе[76] предложены пути формирования частиц различной морфологии методом спрей-пиролиза, представлена схема влияния концентрации исходного раствора соли, а также зависимости морфологии частиц от процессов, происходящих во время их синтеза (сушка или сушка с последующим протеканием химической реакции). Предсказана возможность синтеза полых, цельных и пористых частиц, предложены схемы установок и процессов, происходящих в процессе синтеза. Метод не требует использования высокоточных подложек, сверхвысокого вакуума и позволяет организовать непрерывное производство.

Таким образом, начало развития синтеза наноструктурных материалов методом спрей-пиролиза пришлось на 80-е годы. В данное время интерес к данному методу растет, о чем свидетельствует статистика публикаций в базе данных SCOPUS на 09.06.2017 (рисунок 1.2) по запросу «spraypyrolysis».

В работе[77] показана возможность синтеза наноразмерного титаната кальция методом спрей-пиролиза в печи в интервале температур 750-850 °С. Продемонстрирована возможность синтеза наноразмерного гексагонального нитрида бора[78]. Композиционные материалы на основе SnO-SnO_2 различной морфологии (SnO -пластины, SnO_2 -стержни) были синтезированы с использованием метода спрей-пиролиза[79].

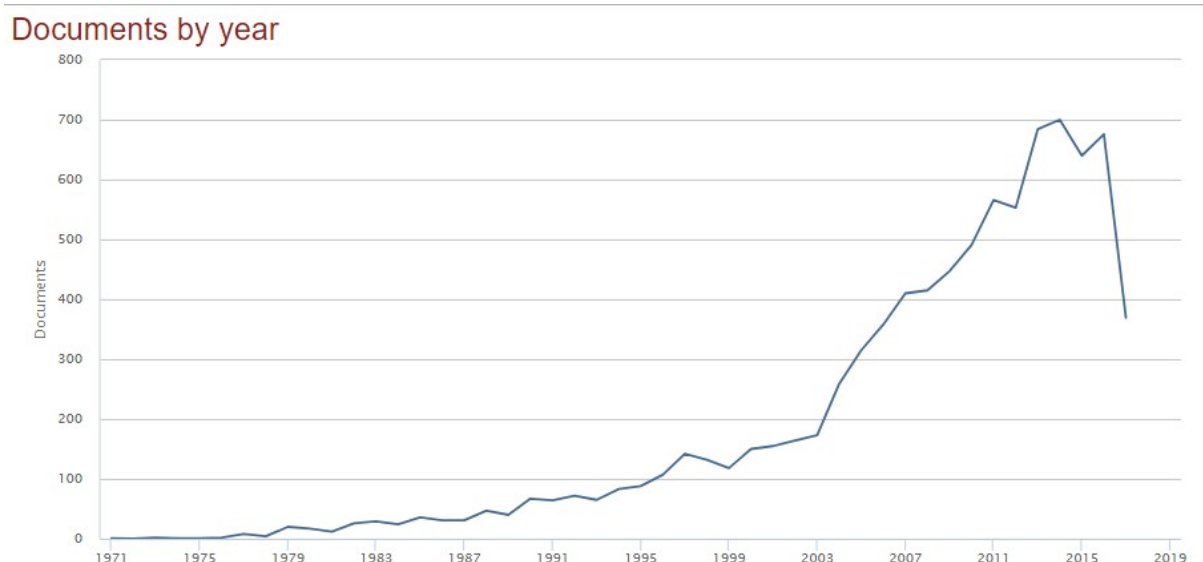


Рисунок 1.2 – Статистика публикаций базы данных Scopus на 09.06.2017 по запросу spray-pyrolysis.

1.3.3 Диффузионная сушка

В работе[80] представлены результаты синтеза пористых микросфер, полученных методом диффузионной сушки. Показана схема синтеза мезопористых микросфер TiO_2 и композиционных мезопористых микросфер $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_{2-x}$.

Средний размер синтезированных микросфер находится в интервале 0,5-5 мкм, со средним размером микросфер примерно 2 мкм. При детальном исследовании было установлено, что микросферы состоят из нанокристаллов со средним размером порядка 10-20 нм. Следует отметить наличие пористости на поверхности микросфер.

В работе[81] представлены результаты синтеза мезопористых микросфер SiO_2 методом диффузионной сушки с последующей термической обработкой.

Синтез мезопористых микросфер оксида кремния и оксида титана методом самосборки с использованием метода пиролиза аэрозолей из металлоорганических соединений кремния и титана представлен в работе[82]. В результате синтезированы сферические частицы размером порядка 200-500 нм.

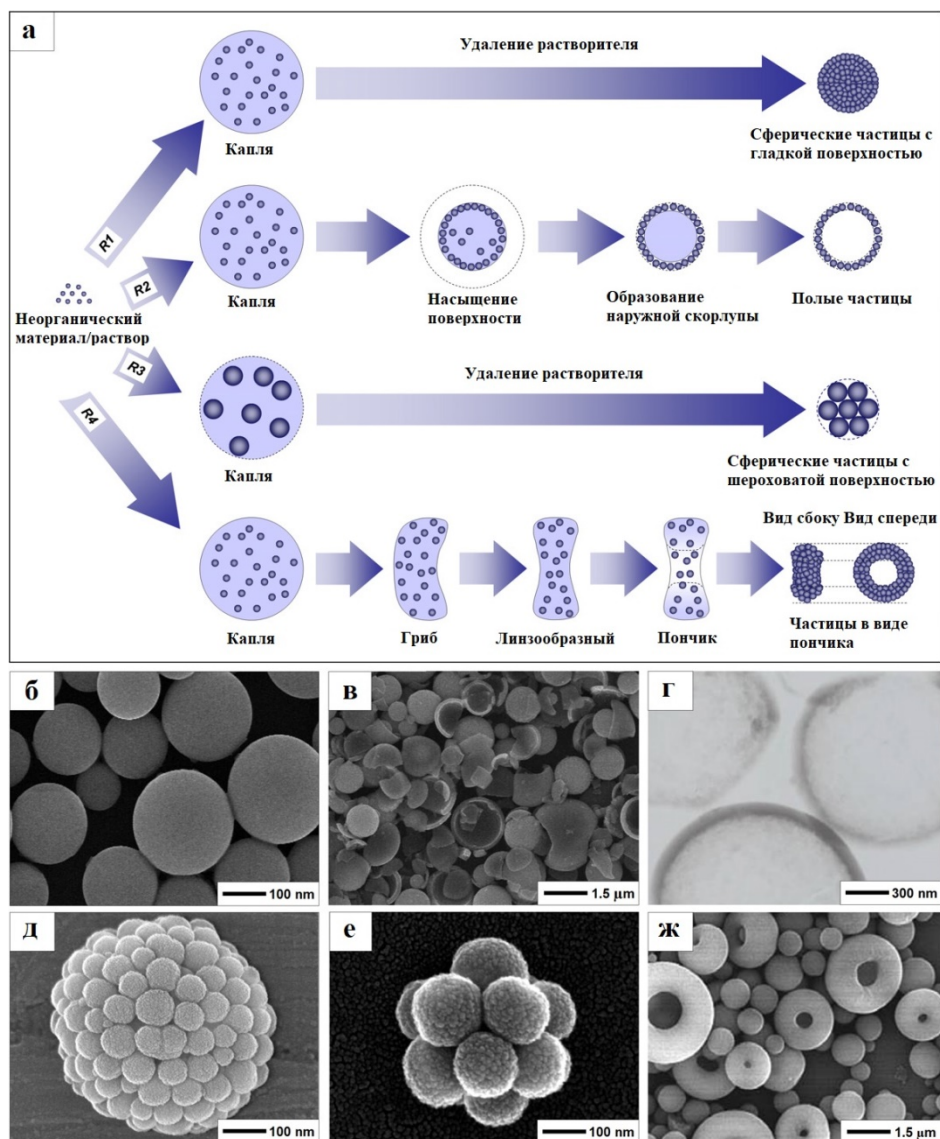
Таким образом, использование метода спрей-пиролиза при синтезе пористых материалов позволяет получать микросферы с равномерной мезопористой структурой, а также материал с заданной пористостью.

1.4 Влияние параметров тепломассопереноса на морфологию конечного продукта

Наиболее часто в литературе описываются частицы сферической формы, получаемые методом спрей-пиролиза. В процессе распыления наиболее устойчивой формой для капель является сфера, что служит фундаментальной причиной формирования частиц сферической или близкой к ней формы. Частицы с различной морфологией могут быть синтезированы за счет варьирования параметров процесса спрей-пиролиза (время, температура, концентрация, скорость потока газа-носителя), отвечающих за процессы тепломассопереноса. Изменение этих параметров позволяет получать материалы с различной морфологией [83-87]. На рисунке 1.3 представлены некоторые возможные пути формирования частиц с различной морфологией в процессе спрей-пиролиза в случае синтеза однокомпонентных систем.

На рисунке 1.3 а (стрелка R1) и б представлено формирование цельных сферических частиц с шероховатой поверхностью, синтезированных из алкоксидов металлов. Формирование полых сферических частиц методом спрей-пиролиза обусловлено временем обработки и параметрами тепломассопереноса (см. рисунок 1.3 а (R2), в, г). На рисунке 1.3 в можно наблюдать разрушенные сферические частицы. На рисунках 1.3 а (R3), д, е представлены частицы формы, близкой к сферической, синтезированные из суспензии взвешенного материала в дисперсионной среде. В зависимости от параметров процесса сушки и времени нахождения капли аэрозоля исходного раствора соли/суспензии в печи/пламени, возможно синтезировать частицы в форме «пончиков», как показано на рисунке 1.3 а (R4), ж.

В работе [88] представлена модель формирования частиц в процессе спрей-пиролиза. В качестве основных параметров, влияющих на морфологию конечного продукта, выделены тепломассоперенос и концентрация исходного раствора соли или суспензии. Формирование сферических частиц происходит в процессе выпаривания растворителя и обуславливается возникновением пересыщения растворенного вещества на поверхности капли аэрозоля по сравнению с концентрацией в объеме капли.



- а) возможные пути формирования частиц с различной морфологией,
 б) сферические с шероховатой поверхностью, полученные из алкоксидов металлов,
 в) разрушенные сферические, г) полые сферические, д) сферические частицы SiO_2 ,
 полученные методом самосборки из суспензии частиц SiO_2 размером порядка 70 нм,
 е) сферические частицы, полученные методом самосборки из суспензии с размером частиц
 120 нм, ж) частицы в форме «пончиков»

Рисунок 1.3 – Частицы с различной морфологией, получаемые спрей-пиролизом.

1.5 Синтез многокомпонентных систем методом спрей-пиролиза

Одним из преимуществ метода спрей-пиролиза при синтезе многокомпонентных материалов является высокая степень гомогенизации получаемого материала. В работе[89] при синтезе мезопористых частиц с использованием метода спрей-пиролиза получали

композиционные микросферы $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ с высокой степенью гомогенизации по химическому составу.

В работе[90] показана возможность синтеза методом спрей-пиролиза субмикронных композиционных частиц состава нитрид бора/углеродные нанотрубки (BN/CNT). В качестве исходных компонентов использовались: наночастицы BN, в качестве катализатора – ферроцен, в качестве растворителя и источника углерода – этанол. В исходных суспензиях массовые соотношения ферроцена и нитрида бора находились в интервале 0,05-20, для сравнения приготавливали суспензию 0,002 г/мл нитрида бора и раствор ферроцена с концентрацией 0,01 г/мл.

Одним из вариантов синтеза наночастиц методом спрей-пиролиза является использование добавок водорастворимых солей в качестве диспергирующего агента[91-93], в результате формируются сферы, состоящие из частиц синтезируемого вещества и водорастворимой соли. Далее проводят растворение диспергирующего агента и получают наночастицы.

По аналогичной технологии возможно синтезировать частицы с организованной пористой морфологией. В качестве исходных компонентов используются наночастицы исходного материала и сферы полистирола. На первом этапе готовят исходный коллоидный раствор наночастиц исходного материала и сфер полистирола. Полученный коллоидный раствор распыляют в печи, где происходят две последовательные реакции: 1) при температурах порядка 120-200 °С выпаривается растворитель, в результате чего формируется сферическая частица, состоящая из сферических наночастиц полистирола, и 2) при температуре порядка 600 °С происходит разложение полистирола с образованием сферических частиц с организованной пористой структурой[94].

В работе[95] представлена схема получения композиционных сферических частиц ZnO/SiO_2 , полученных методом спрей-пиролиза совместного коллоида частиц ZnO и SiO_2 .

Синтез композиционных частиц из двухкомпонентного коллоидного раствора происходит по следующим стадиям: 1) формирование двухкомпонентного коллоидного раствора, содержащего частицы оксида цинка и оксида кремния, 2) распыление полученного коллоидного раствора, 3) выпаривание растворителя и формирование сферических частиц композита ZnO/SiO_2 .

1.6 Инкапсулированные материалы

В работе[96] представлены предпосылки для синтеза инкапсулированных материалов методом спрей-пиролиза суспензии наноразмерных частиц из растворов солей металлов.

В случае, когда частицы одного компонента находятся в растворе другого, или частицы компонентов значительно отличаются своим фракционным составом, наблюдается покрытие частиц одного компонента частицами другого компонента, и происходит образование инкапсулированных частиц[97].

В работе[98] представлены результаты синтеза микроинкапсулированных частиц $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ с разной дисперсностью и микроинкапсулированные частицы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$. Инкапсулированные частицы $\text{SiO}_2/\text{SiO}_2$ были синтезированы распылением суспензии, содержащей частицы размером 6 и 109 нм соответственно. Аналогично распылением совместной суспензии наночастиц Al_2O_3 со средним диаметром 18 нм и наночастиц SiO_2 со средним размером 109 нм синтезированы микроинкапсулированные частицы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$.

Показана возможность синтеза инкапсулированных частиц $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ распылением суспензии частиц SiO_2 со средним размером частиц 109 нм, находящейся в растворе соли нитрата циркония.

1.7 Синтез наноразмерных пленок с использованием метода спрей-пиролиза

Следует отметить, что различные разновидности технического исполнения метода спрей-пиролиза используются для получения тонких пленок. Например, пленки на основе оксидов цинка и никеля находят широкое применение в качестве газовых датчиков[99, 100]. Широкое применение в области оптоэлектроники находят также покрытия на основе оксида олова, полученные методом спрей-пиролиза[101-107].

Как и в случае синтеза порошковых материалов, в случае получения пленок методом спрей-пиролиза возможен синтез покрытий сложного состава. Например, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ и $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ [108], полученные методом спрей-пиролиза, находят широкое применение в качестве материалов для солнечных батарей[109-111].

Тонкие пленки оксида никеля, допированные медью 0-8 % по массе, полученные методом спрей-пиролиза, являются отличным проводником p-типа[112].

1.8 Краткий обзор мирового рынка производства микросфер

Микросферы являются превосходным наполнителем при производстве изделий из пластмасс, гипса, керамики, облегченных цементов и других строительных материалов. Изделия с добавлением микросфер обладают повышенной износостойкостью, легкостью и высокими изоляционными свойствами. Кроме того, использование микросфер в качестве наполнителей значительно снижает себестоимость продукции[113].

В настоящее время микросферы используются в различных отраслях промышленности: от медицинских приборов до синтетических пен. На российском рынке микросферы получили популярность как облегченные наполнители для промышленных и декоративных покрытий. Теплоизоляционные материалы, в состав которых входят микросферы, пользуются высоким спросом в строительной отрасли. Рецептуры покрытий с использованием микросфер создают эффективный барьер между холодной стеной и влажным воздухом, ограничивая образование конденсата.

Рост спроса на микросферы для их применения в лакокрасочной промышленности обусловлен стремлением производителей покрытий придать уникальные свойства своим материалам. Это позволяет игрокам занять отдельный сегмент рынка покрытий и тем самым снизить конкурентную нагрузку.

В отличие от стандартных наполнителей, таких как кальцит, карбонат кальция, перлит и других, микросферы обладают идеальной сферической формой, низкой плотностью, маслостойкостью и высокой прочностью. Такие характеристики позволяют снизить вязкость составов и равномерно распределять их при нанесении, а за счет низкой плотности (в 2-8 раз легче воды), обеспечивающей микросферам низкую стоимость за литр, в ряде случаев и экономить на дорогих связующих и пигментах.

Наибольший спрос на микросферы для рынка лакокрасочных материалов производители ожидают в сегментах покрытий для фасадов и крыш, покрытий для снижения тепловых потерь трубопроводов, а также для защиты от прямых солнечных лучей цистерн, внешних нефте- и газовых хранилищ.

Формирование алюмосиликатных микросфер происходит в котлах электростанций в результате грануляции расплава минеральной составляющей углей, используемых в качестве топлива, и раздува расплава внутренними газами.

В настоящее время наблюдается интенсификация областей применения специальных высокодисперсных материалов типа ядро-оболочка, в том числе полых микросфер, благодаря комплексу таких их свойств, как высокая прочность и низкая плотность. Данный тип материалов широко применяется в строительстве: в качестве специальных цементов, кладочных растворов, штукатурки, жидкого бетона; в автомобилестроении: при производстве покрышек, тормозных фрикционных колодок, форм для литья, заполнителей кузова; в нефтяной промышленности: в тампонажных и шлифовальных материалах, буровых растворах; в керамике: в составе огнеупоров, черепицы, алюмоцемента, изоляционных покрытий.

Мировой опыт применения

В США микросферы используются при создании тепловой изоляции для космических аппаратов НАСА, при создании теплоотражающих покрытий для судов военно-морского флота США, микросферы с серебряным покрытием применяют в качестве барьера для электромагнитного излучения (Stealth-технологии), также микросферы используют для сверхтонких жидких энергосберегающих покрытий нового поколения.

В г. Айдахо Фолс, США, запущено производство сорбента для очистки высокосолевых кислых отходов (Idaho Chemical Processing Plant Inc).

Российский опыт применения

По данным[114] основными производителями в России являются несколько организаций.

ГК «ИНОТЭК» г. Москва производит различные виды алюмосиликатных микросфер, в том числе жидкую теплоизоляцию.

В Москве ЗАО «ЗМ Россия» запустило производство инновационной продукции для промышленности и транспорта – производство полиуретановых антикоррозионных материалов для ремонта и восстановления газотранспортных систем и для нанесения покрытий на трубы в заводских условиях.

В Железногорске (Красноярский край) ФГУП «Горно-химический комбинат» налажено производство цеолитного сорбента из микросфер для очистки жидких нетехнологичных отходов.

В городе Пласт Челябинской области в 2003 году основано ООО «Уралсфера» на базе уже существующих предприятий по переработке микросфер. Компания специализируется на сборе и переработке микросфер из разных регионов России, их упаковке и поставке готовой продукции. Компания также активно занимается развитием новых областей применения микросфер и представлением современных технологий на российском рынке.

В Новосибирске компания ООО «Формат» является одним из крупнейших в России производителей алюмосиликатных микросфер, ежегодно обрабатывает до 6000 т микросфер и продолжает увеличивать объемы производства.

Компания ООО «ЭКО-Золотпродукт» занимается реализацией алюмосиликатных микросфер с Череповецкой ГРЭС, Троицкой ГРЭС и Серовской ГРЭС.

Компания Microsphere Technology предлагает широкий спектр марок алюмосиликатных микросфер (таблица 1.3). Объем производства составляет 6000 т в год[115].

Таблица 1.3 – Марки выпускаемой продукции

Продукция	Основной материал микросфер	Средний размер частиц, мкм	Истинная плотность частиц, г/см ³	Плотность массивного материала, г/см ³	Прочность на сжатие, МПа	Содержание серебра, % по массе
В – 55	Алюмосиликат	56	0,58	0,34	11	15
В – 55 LX	Алюмосиликат	48	0,50	0,27	>11	16
М – 18	Боросиликат	19	0,72	0,40	190	24
М – 30	Боросиликат	30	0,65	0,43	70	24
Л – 60	Боросиликат	68	0,23	0,14	4	32
Х – 10	Вспененный вулканический пепел	90	0,44	0,14	14	25

Компания ТОО «Сфера ДК» предлагает алюмосиликатные микросферы по цене примерно 15 тыс. руб. за 5000 т[116]. Группа компаний «ИНОТЭК» предлагает различные виды микросфер с возможностью ежегодных поставок 12000 т в год[117].

Как ожидается, Северная Америка, восприимчивая ко всем инновациям, будет основным потребителем микросфер. Огромный потенциал этого рынка привлекает в США все больше малых и средних производителей. Всплеск покупательной активности предвидится в Китае, где расходуются большие средства на реализацию инфраструктурных проектов. Латинская Америка в связи с быстрым развитием нефтегазовой промышленности также сулит большие перспективы для расширения данного сегмента.

В настоящее время мировой рынок поделен между небольшими игроками и несколькими концернами, в числе последних – 3М (США), Potters Industries (США) и Sigmund Lindner GmbH (Германия).

По данным исследования BCC Research, мировой рынок микросфер в 2013 г. достигнет 2,4 млрд. долл. США. Ожидается, что к 2018 году эта сумма будет составлять 4,4 млрд. долл. США, а совокупный среднегодовой темп роста за период с 2013 по 2018 гг. составит 12,6 %.

Емкость рынка микросфер к 2018 году увеличится до 5,2 млрд. долл. США. Согласно последнему отчету аналитиков Markets and Markets, высокий спрос на данные продукты будет обеспечиваться за счет лакокрасочной промышленности, косметической индустрии, строительной отрасли.

1.9 Заключение по литературному обзору и задачи исследования

По результатам проведенного литературного обзора можно заключить, что метод спрей-пиролиза широко используется в настоящее время и позволяет получать как тонкие

покрытия, так и порошковые материалы с различной морфологией, однако мало изучены процессы, происходящие во время синтеза, в связи с чем задачами настоящего исследования являлись:

- анализ закономерностей формирования капель аэрозоля с использованием ультразвуковых технологий;
- установление последовательности превращений, разработка модельных представлений и верификация при получении полых наноструктурных микросфер в процессе синтеза методом спрей-пиролиза;
- создание универсальной лабораторной установки для получения оксидных полых наноструктурных микросфер;
- моделирование температурных градиентов в реакторе лабораторной установки в условиях стационарного газового потока;
- анализ влияния параметров синтеза на морфологию и дисперсность формирующегося продукта на примере оксида никеля;
- апробация использования метода спрей-пиролиза для синтеза одно- и многокомпонентных микросфер Al_2O_3 , Ni:MoO_2 , $\text{Ni:MoO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, NiFe_2O_4 и Ni_3Fe ;
- исследование вариантов практического применения полученных микросфер различного состава.

2 Объекты и методы исследования

2.1 Исходные материалы

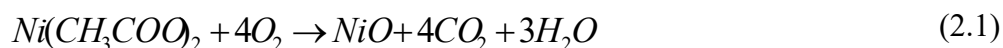
В качестве исходных материалов для получения наноструктурных полых микросфер методом спрей-пиролиза использовались следующие реактивы производства АО РЕАХИМ:

- ацетат никеля 4-водный $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА) ТУ ГХК 1544-61;
- глицин $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (Ч) ГОСТ 5860-75 ГОСТ 5860-75;
- нитрат алюминия 18-водный $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА) ГОСТ 3757-75;
- парамолибдат аммония 3,35-водный $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 3,35\text{H}_2\text{O}$ (ХЧ) ГОСТ 3765-78;
- нитрат железа (III) 9-водный $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА) ГОСТ 4111-74;
- нитрат никеля 6-водный $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ЧДА) ГОСТ 4055-78 (производитель ООО СПЕКТР-ХИМ);
- дистиллированная вода.

2.2 Объекты исследования

Объектами исследования в данной работе являлись три партии наноструктурных порошков полых микросфер оксида никеля, полученных методом спрей-пиролиза из ацетата, нитрата никеля, а также с использованием глицин-нитратного метода. Кроме того, были получены образцы полых наноструктурных микросфер Al_2O_3 , полученных из нитрата алюминия, а также образцы многокомпонентных систем на основе $\text{Ni}:\text{MoO}_2$, $\text{Ni}:\text{MoO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, NiFe_2O_4 и Ni_3Fe , прекурсорами для получения которых служили вышеуказанные реактивы.

Образцы полых микросфер оксида никеля синтезировали из *ацетата никеля* при постоянных температуре и скорости потока газа-носителя в интервале температур 650-1150 °С с шагом 100 °С. Данный интервал температур был выбран с целью оценки влияния температуры на морфологию получаемых микросфер, а также с учетом литературных данных. Наличие газового потока в реакторе обуславливает время нахождения капли аэрозоля на уровне 1-2 с. В таблице 2.1 представлен перечень образцов наноструктурных микросфер NiO , полученных спрей-пиролизом 10 % по массе водного раствора ацетата никеля. Далее полученные образцы отмывали от остаточной соли в дистиллированной воде и проводили обработку ультразвуком. Образование оксида никеля происходит по реакции:



Полые наноструктурные микросферы оксида никеля NiO получали также из *нитрата никеля* методом спрей-пиролиза при постоянной скорости потока газа-носителя в интервале 750-1100 °С с шагом 50 °С. Данный интервал был выбран на основе вышеописанной серии экспериментов и с учетом литературных данных. Часть образцов прокаливали при температуре 700 °С в течение 0,5 и 2 часа. Образование оксида никеля происходит по реакции:



Влияние концентрации исходного раствора соли на морфологические характеристики получаемого материала исследовали в интервале концентраций 5-25 % по массе. Образцы оксида никеля с различными концентрациями синтезировали при температуре 1000 °С.

Металлические никелевые микросферы получали из образцов оксида никеля, полученных при разных температурах и разных концентрациях восстановлением в водороде в печи сопротивления при 250 °С. Температура восстановления была выбрана по результатам термогравиметрических исследований.

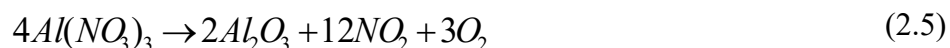


Образцы полых наноструктурных микросфер NiO, полученные методом спрей-пиролиза с использованием *глицин-нитратной технологии*, синтезировали при 1000 °С и разным соотношении восстановителя (CH₂NH₂COOH) и окислителя (Ni(NO₃)₂) $\phi=0, 0,2, 0,5, 1, 1,6$ по реакции:

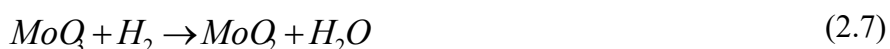
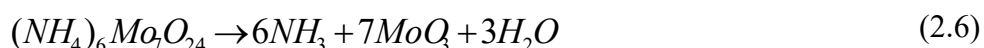


Перечень образцов представлен в таблице 2.1. В качестве образца сравнения был синтезирован оксид никеля по классическому глицин-нитратному методу[118].

С целью установления возможных вариантов использования метода спрей-пиролиза для получения микросфер разного состава были проведены эксперименты по получению микросфер Al₂O₃. Образцы полых наноструктурных микросфер оксида алюминия были получены из нитрата алюминия в интервале температур 700-1200 °С с шагом 100 °С. Далее образцы прокаливали при 700 °С в течение 30 мин в муфельной печи с целью кристаллизации образцов и удаления остаточной соли. Образование Al₂O₃ происходило в результате разложения нитрата алюминия по уравнению:

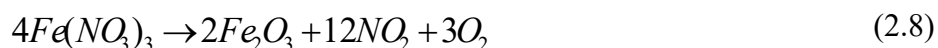


Металлооксидные микросферы на основе Ni:MoO₂, Ni:MoO₂:Al₂O₃ были получены из нитрата никеля, парамолибдата аммония и нитрата алюминия при 800 °С. Микросферы состава Ni:MoO₂ были произведены совместным пиролизом 10 % по массе водных растворов (NH₄)₆Mo₇O₂₄ и Ni(NO₃)₂ в соответствии с уравнениями 2.2, 2.3 и 2.6. Количество исходных прекурсоров рассчитывали на получение в конечном продукте соотношения металлов Ni:Mo=2:3.



Образцы системы на основе Ni:MoO₂:Al₂O₃ производили совместным пиролизом из 10 % по массе растворов (NH₄)₆Mo₇O₂₄, Ni(NO₃)₂ и Al(NO₃)₃ в соответствии с уравнениями 2.2, 2.5 и 2.6. Расчет проводился на состав конечного продукта 25 % Ni-Mo и 75 % Al₂O₃ по массе. Соотношение Ni и Mo рассчитывалось аналогично на соотношение Ni:Mo=2:3. Пиролиз аэрозоля раствора соли проводили при 800 °С, полученные образцы восстанавливали в токе водорода при 500 °С до влажности образующихся газов около 5 % в соответствии с уравнениями 2.3 и 2.7. Образцы обозначены как Ni:MoO₂ и Ni:MoO₂:Al₂O₃.

Металлические полые микросферы Ni₃Fe были получены методом спрей-пиролиза из совместного 10 % по массе раствора нитратов никеля и железа в соответствии с уравнениями 2.2 и 2.8:



Раствор рассчитывали на состав металлического продукта Ni:Fe=3:1. Температура синтеза составляла 1000 °С. Полученный образец восстанавливали в токе водорода при температуре 450 °С в соответствии с уравнениями 2.3 и 2.9 до влажности образующихся газов около 5 %. Температуры пиролиза и восстановления выбирались на основании ранее полученных экспериментальных результатов, а также результатов термогравиметрических исследований.

В таблице 2.1 представлена сводная таблица образцов, синтезированных методом спрей-пиролиза.

Таблица 2.1 – Сводная таблица синтезированных образцов

Материал	Прекурсор	Наименование образцов									
NiO	Ni(CH ₃ COO) ₂	$T_c, ^\circ\text{C}$	650	750	850	950	1050	1150			
		Б	NiO ^a ₆₅₀	NiO ^a ₇₅₀	NiO ^a ₈₅₀	NiO ^a ₉₅₀	NiO ^a ₁₀₅₀	NiO ^a ₁₁₅₀			
		O+УЗ	NiO ^a _{650(O+УЗ)}	NiO ^a _{750(O+УЗ)}	NiO ^a _{850(O+УЗ)}	NiO ^a _{950(O+УЗ)}	NiO ^a _{1050(O+УЗ)}	NiO ^a _{1150(O+УЗ)}			
	Ni(NO ₃) ₂	$T, ^\circ\text{C}$	750	800	850	900	950	1000	1050	1100	
		Б	NiO ^h ₇₅₀	NiO ^h ₈₀₀	NiO ^h ₈₅₀	NiO ^h ₉₀₀	NiO ^h ₉₅₀	NiO ^h ₁₀₀₀	NiO ^h ₁₀₅₀	NiO ^h ₁₁₀₀	
		П ⁷⁰⁰ _{0,5}	NiO ^h ₇₅₀ П ⁷⁰⁰ _{0,5}	NiO ^h ₈₀₀ П ⁷⁰⁰ _{0,5}	NiO ^h ₈₅₀ П ⁷⁰⁰ _{0,5}	NiO ^h ₉₀₀ П ⁷⁰⁰ _{0,5}	NiO ^h ₉₅₀ П ⁷⁰⁰ _{0,5}	NiO ^h ₁₀₀₀ П ⁷⁰⁰ _{0,5}	NiO ^h ₁₀₅₀ П ⁷⁰⁰ _{0,5}	NiO ^h ₁₁₀₀ П ⁷⁰⁰ _{0,5}	
		П ⁷⁰⁰ ₂	NiO ^h ₇₅₀ П ⁷⁰⁰ ₂	NiO ^h ₈₀₀ П ⁷⁰⁰ ₂	NiO ^h ₈₅₀ П ⁷⁰⁰ ₂	NiO ^h ₉₀₀ П ⁷⁰⁰ ₂	NiO ^h ₉₅₀ П ⁷⁰⁰ ₂	NiO ^h ₁₀₀₀ П ⁷⁰⁰ ₂	NiO ^h ₁₀₅₀ П ⁷⁰⁰ ₂	NiO ^h ₁₁₀₀ П ⁷⁰⁰ ₂	
		B ₂₅₀	Ni ₂₅₀								
		C, % по массе	5	10	15	20	25				
		$T_c, ^\circ\text{C}=1000$	NiO ^h ₅	NiO ^h ₁₀	NiO ^h ₁₅	NiO ^h ₂₀	NiO ^h ₂₅				
		B ₂₅₀	Ni ^h ₅	Ni ^h ₁₀	Ni ^h ₁₅	Ni ^h ₂₀	Ni ^h ₂₅				
	CH ₂ NH ₂ COOH + Ni(NO ₃) ₂	Глицин: нитрат	0	0,2	0,5	1	1,6				
		$T_c, ^\circ\text{C}=1000$	NiO ^{г/н} ₀	NiO ^{г/н} _{0,2}	NiO ^{г/н} _{0,5}	NiO ^{г/н} ₁	NiO ^{г/н} _{1,6}				
Al ₂ O ₃	Al(NO ₃) ₃	$T_c, ^\circ\text{C}$	700	800	900	1000	1100	1200			
		Б	Al ₂ O ₃ ^h ₇₀₀	Al ₂ O ₃ ^h ₈₀₀	Al ₂ O ₃ ^h ₉₀₀	Al ₂ O ₃ ^h ₁₀₀₀	Al ₂ O ₃ ^h ₁₁₀₀	Al ₂ O ₃ ^h ₁₂₀₀			
		П ⁷⁰⁰ _{0,5}	Al ₂ O ₃ ^h ₇₀₀ П ⁷⁰⁰ _{0,5}	Al ₂ O ₃ ^h ₈₀₀ П ⁷⁰⁰ _{0,5}	Al ₂ O ₃ ^h ₉₀₀ П ⁷⁰⁰ _{0,5}	Al ₂ O ₃ ^h ₁₀₀₀ П ⁷⁰⁰ _{0,5}	Al ₂ O ₃ ^h ₁₁₀₀ П ⁷⁰⁰ _{0,5}	Al ₂ O ₃ ^h ₁₂₀₀ П ⁷⁰⁰ _{0,5}			
Ni:MoO ₂	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ + Ni(NO ₃) ₂	$T_c, ^\circ\text{C}=800, B_{500}, \text{Ni:Mo}=2:3$	Ni:MoO ₂	Ni:MoO ₂ :Al ₂ O ₃	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ +Ni(NO ₃) ₂ +Al(NO ₃) ₃	$T_c, ^\circ\text{C}=800, B_{500}, \text{Ni:Mo}=2:3, \text{NiMoO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=1:3$	Ni:MoO ₂ :Al ₂ O ₃	Ni ₃ Fe	Ni(NO ₃) ₂ +Fe(NO ₃) ₃	$T_c, ^\circ\text{C}=1000, B_{450}, \text{Ni:Fe}=3:1$	Ni ₃ Fe

C – концентрация исходного раствора, % по массе

T_c – температура синтеза, °C

Б – без обработки

O – отмывка в дистиллированной воде

УЗ – обработка ультразвуком суспензии синтезированного образца в дистиллированной воде

П^T – прокаливание в муфельной печи в атмосфере воздуха

B_T – восстановление в атмосфере водорода

T – температура обработки, °C

t – время прокаливания, ч

a – ацетат никеля

h – нитрат никеля

г – глицин

2.3 Установка синтеза полых наноструктурных микросфер

Суть методики синтеза наноструктурных материалов методом спрей-пиролиза аэрозолей заключается в приготовлении раствора прекурсора, перевода этого раствора в аэрозоль, как правило, с использованием механических, пневматических или ультразвуковых диспергаторов, дальнейшего удаления растворителя из полученных капель аэрозоля и проведения химической реакции разложения исходного прекурсора под воздействием градиента температуры в реакторе нагретой печи или в потоке пламени.

В экспериментальной установке синтеза наноструктурных материалов методом спрей-пиролиза в качестве реакционной зоны была выбрана трубчатая печь SNOL 0,2/1250 с кварцевым реактором длиной 500 мм, внутренним диаметром 25 мм и внешним – 28 мм. Для создания потока газа-носителя использовался вакуумный насос KNF Berger D-7911, производительность которого составляла 2,5 л/мин. Ультразвуковой генератор тумана DK 9 – 36 фирмы Mist Maker с частотой 1,2 МГц служил для генерации аэрозоля раствора соли. Принципиальная схема установки спрей-пиролиза представлена на рисунке 2.1.

После предварительной серии экспериментов установка спрей-пиролиза была модифицирована: проведена замена печи электросопротивления SNOL 0,2/1250 на Nabertherm 20/250/13, что расширило рабочую зону, установлен более производительный вакуумный насос, произведена замена вакуумного насоса на Vacuubrand MZ 2CNT+AK+EK с потоком 16 л/мин. Для повышения рабочей температуры кварцевый реактор был заменен на алундовый диаметром 25 мм и длиной 500 мм, кроме того, вместо генераторов аэрозоля Mist Maker установлен увлажнитель воздуха Bort BLF-216.

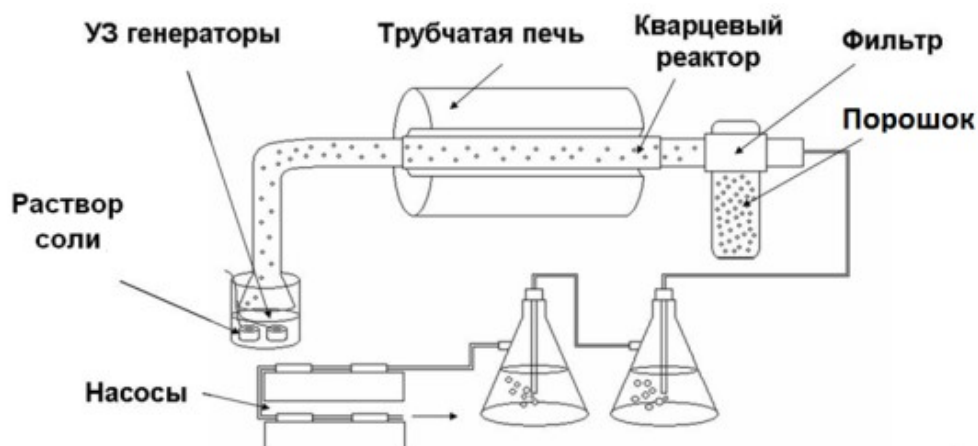


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема установки спрей-пиролиза.

2.4 Методы исследования

2.4.1 Сканирующая электронная микроскопия

Морфологию материалов исследовали на электронных сканирующих микроскопах Hitachi TM-1000 (Japan) при ускоряющем напряжении 15 кВ, Tescan Vega 3 EasyProbe (Czech Republic) при ускоряющем напряжении 30 кВ и растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV (Japan) с приставкой микрорентгеноспектрального состава Oxford Instruments INCA SDD X-MAX (United Kingdom).

2.4.2 Просвечивающая электронная микроскопия

Исследование морфологии и структуры полученных образцов проводили на просвечивающих электронных микроскопах JEOL JSM-2100 (Japan) (разрешение по точкам 2,3 Å, по линиям 1,4 Å, максимальное ускоряющее напряжение 200 кВ, в качестве источника электронов выступает катод LaB₆, диаметр минимального пучка составляет 20 нм) и JEOL JEM-1400 (Japan) (максимальное ускоряющее напряжение 120 кВ).

2.4.3 Термогравиметрические исследования

Термогравиметрические исследования проводили на совмещенном ТГА ДСК анализаторе Thermal Advances (TA) Instruments SDT Q600 с целью определения оптимальной температуры процесса, потери массы исследуемых образцов в процессе превращений (дегидратация, пиролиз, металлизация), влияния прекурсоров и параметров спрей-пиролиза с использованием ультразвуковых технологий на процессы формирования микросфер. Исследования проводились в окислительной атмосфере воздуха, в инертной атмосфере аргона и в восстановительной атмосфере водорода в интервале температур 35-1000 °С, скорость нагрева составляла 15 °С/мин.

2.4.4 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ полученных образцов проводили на рентгеновских дифрактометрах «Дифрей» 401 (CrK α -излучение, 2,2909 Å) и Rigaku Ultima 4 (CuK α -излучение 1,54178 Å). Анализ фаз, содержащихся в образце, проводили по

стандартной методике исследования фазового состава[119-121] в соответствии с законом Вульфа-Брегга:

$$\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin \theta}, \quad (2.10)$$

где d – межплоскостное расстояние, м;
 n – порядок отражения;
 λ – длина волны рентгеновского излучения, м;
 θ – угол между падающим лучом и отражающей плоскостью, град.

Размер ОКР определяли по уширению рентгеновских линий на дифрактограмме в соответствии с формулой Селякова-Шеррера:

$$D_{hkl} = \frac{0,94 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta_{hkl}}, \quad (2.11)$$

где D_{hkl} – размер отражающих блоков соответствующей плоскости, м;
 β – физическое уширение линии относительно эталона, рад;
 λ – длина волны рентгеновского излучения, м;
 θ – угол между падающим лучом и отражающей плоскостью, град.

Величина β вычислялась по программе «RENTGEN» методами аппроксимации и Фурье-анализа[35]. Если размытие линий вызвано дисперсностью ОКР, то должно быть справедливо следующее соотношение:

$$\frac{\beta_2}{\beta_1} = \frac{\cos \theta_1}{\cos \theta_2}, \quad (2.12)$$

где β_1 и β_2 – истинное физическое уширение пиков отражения первого и второго порядка отражения, рад;
 θ_1 и θ_2 – угол дифракции первого и второго порядков отражения, в градусах.

Если равенство (2.12) выполняется, то величина отражающих блоков рассчитывается по формуле (2.11). Если же справедливо соотношение:

$$\frac{\beta_1}{\beta_2} = \frac{\operatorname{tg} \theta_1}{\operatorname{tg} \theta_2}, \quad (2.13)$$

то уширение пиков вызвано микронапряжениями.

2.4.5 Анализ величины удельной поверхности материалов

Величины удельной поверхности ($S_{уд}$) микросфер определяли на анализаторе Quantachrome Instruments NOVA 1200e по теории БЭТ методом низкотемпературной адсорбции азота. Погрешность измерений составляла 3 %. Перед проведением исследований образцы предварительно дегазировались в течение 3 часов. Значение среднего размера агрегатов вычисляли в предположении, что частицы имеют одинаковый размер и сферическую форму:

$$D_{cp} = \frac{6}{\rho \cdot S}, \quad (2.14)$$

где ρ – пикнометрическая плотность, кг/м³;

S – удельная поверхность, м²/кг;

D_{cp} – средний диаметр агрегатов, м.

2.4.6 Гранулометрический анализ

Анализ распределения капель аэрозоля по размерам проводили методом времяпролетной спектрометрии на установках TSI 3775 Condensation Particle Counter (диапазон измерения от 0 до 10⁷ частиц/см³, нижний порог определения частиц размером от 4 нм), TSI APS 3321 (диапазон измерения 0,5-20 мкм) и TSI 3080 Electrostatic Classifier (диапазон измерения 3-1000 нм) (США). Аэрозоль раствора соли, образующийся в результате работы ультразвукового генератора, поступал к измерительным приборам через силиконовый шланг.

Гранулометрический анализ образцов изучался при комнатной температуре на лазерных дифрактометрах Malvern Zetasizer Nano ZS (ZEN 3600) (England) методом статического рассеяния света и на Fritsch Analysette 22 (Deutschland) методом динамического рассеяния света. Для статического рассеяния готовили 1 % по массе суспензию порошка и обрабатывали ее ультразвуком на установке Bandelin UV 3200 мощностью 200 Вт в течение

60 с. Для динамического рассеяния изготавливалась суспензия, которая далее разбавлялась до 10-15 % объемных.

2.4.7 Санитарно-химические исследования

Проведены санитарно-химические исследования порошка полых микросфер оксида алюминия при его использовании в качестве наполнителя композита на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), который применяют в качестве импланта при протезировании тазобедренного сустава. Поскольку возможность полного воссоздания условий эксплуатации (продолжительность проведения эксперимента, взаимодействие с окружающими биосредами, воздействие механических нагрузок) в клинических условиях отсутствовала, условия проведения экспериментов были агgravированы[122, 123].

Модельные среды, используемые при проведении санитарно-химических исследований, представляют собой 0,9 % водный раствор NaCl и дистиллированную H₂O, которые являются наиболее простыми модельными средами.

Масса навески Al₂O₃ была оценена по формуле (2.15), из расчета изготовления эндопротезов для пациента 56 размера. При данных условиях масса используемого полимерного композиционного материала составляет по 41 г для левого (M_л) и правого (M_п) эндопротезов (M_п=M_л=41 г). Полная масса каждого эндопротеза составляет 50 г по данным ФГУ ЦИТО им. Н.Н. Приорова РОСМЕДТЕХНОЛОГИИ. Коэффициент агgravации (K) принят равным 10. Объем крови, циркулирующей в организме человека (V), составляет примерно 5000 мл.

$$\frac{M}{V} = \frac{M_n + M_l}{V} \cdot K = \frac{41 + 41}{5000} \cdot 10 = \frac{82}{5000} 10 = 0,1642 / \text{мл} \quad (2.15)$$

Анализ поведения порошка полых микросфер оксида алюминия в модельных средах проводили при температуре порядка 37 °С по истечении двух недель. Образцы полых микросфер оксида алюминия помещали в чашки Петри с дистиллированной водой и физиологическим раствором. Чашки Петри термостатировались при температуре 37 °С в течение двух недель, после чего вытяжки охлаждались до комнатной температуры, сливались и исследовались. В роли образцов сравнения выступали чистые (исходные) дистиллированная вода и физиологический раствор, из которых готовились вытяжки, которые также проходили процедуру термостатирования.

Проведенные испытания показали, что большая часть продуктов перемещения в условиях аггравации переходит в окружающую среду в течение двух недель. По результатам анализа перемещения вымывающихся из материалов продуктов, зная их содержание в вытяжках, можно сделать вывод о стабильности данного материала.

Санитарно-химические свойства порошка полых микросфер оксида алюминия оценивали по набору интегральных параметров, таких как: изменение значения pH по сравнению с модельными средами (ΔpH), присутствие восстановительных примесей, определяемое титрованием 0,01 М раствора тиосульфата натрия (ΔV , мл), максимальное значение оптической плотности в интервале длин волн 220-360 нм УФ спектра (D , ед. ОП).

Контроль изменения pH проводился на рН-метре HI 9321 HANNA (Италия). Анализ УФ спектров проводился на спектрофотометре UV mini-1240 SHIMADZU (Япония).

Анализ металлов, растворенных в вытяжках, проводился с помощью атомно-адсорбционного анализа[123, 124] на оптико-спектральных анализаторах Квант 444 и Квант-Зееман 233 (Россия). Статистическая обработка полученных результатов проводилась в соответствии с ГОСТ Р 508455-96[125].

В вытяжках, прошедших двухнедельное термостатирование при температуре 37 °С в физиологическом растворе, наблюдается значительное количество взвешенных частиц Al_2O_3 . Вытяжки были отфильтрованы на фильтрах со средними диаметрами пор 20 и 0,8 мкм. Далее вытяжки использовались в санитарно-химических и токсикологических исследованиях.

Аналогично проводилась подготовка вытяжек на основе дистиллированной воды. Над осадком образовалась коллоидная система, не подлежащая фильтрации, в связи с чем данная вытяжка не может использоваться в токсикологических исследованиях.

В процессе приготовления вытяжки на дистиллированной воде раствор над поверхностью осадка представлял собой устойчивую коллоидную систему, не растворимую в воде. Вероятно, образование данной коллоидной системы связано с переходом оксидов Al и Zn из образца в надосадочную область. Это предположение подтверждается данными атомно-адсорбционного анализа пробы суспензии, обработанной аммиаком[126].

В связи с этим не представляется возможным проведение санитарно-химических и токсикологических экспериментов на вытяжке, полученной на дистиллированной воде. Дальнейшие исследования проводились на вытяжке, полученной на физиологическом растворе. Примеси металлов находятся в виде хорошо растворимых в воде хлоридов.

2.4.8 Токсикологические исследования

Токсикологические исследования порошка полых микросфер Al_2O_3 включали проведение тестов гемолитической активности и определение цитотоксичности при взаимодействии с биологическими объектами, а также в условиях острого токсикологического эксперимента, проводимого на белых мышах. В качестве исследуемых объектов исследовались вытяжки из порошков полых микросфер Al_2O_3 , приготовленные так же, как и в санитарно-химических исследованиях, на физиологическом растворе.

Гемолитическая активность изучалась по воздействию вытяжки из порошка микросфер Al_2O_3 на изолированные эритроциты кролика «*in vitro*». Разрушенные клетки анализировали на биохимическом анализаторе Star Fax 1904 (USA). Значение гемолиза не должно было превышать 2 %.

Определение цитотоксичности микросфер Al_2O_3 проводили на мужских половых клетках крупного рогатого скота. Метод основан на зависимости подвижности клеток от времени воздействия. По результатам сравнения с контролем определяется индекс токсичности, норма которого составляет 70-120 %.

Острый токсикологический тест проводили на белых мышах. Мышам однократно проводилась инъекция вытяжки в объеме 50 мл/кг, контрольным животным проводились инъекции 0,9 % раствора NaCl. Анализировали внешнее проявление интоксикации (наружное состояние, поведение, изменение шерстяного покрова, моторика, масса тела). Через 24 часа проводилась макроскопическая оценка брюшины и внутренних органов, а также определение органо-соматических параметров (ОСП).

Статистический анализ полученных результатов проводили методом вариационной статистики с использованием критерия Стьюдента «*t*».

2.4.9 Вибрационная магнитометрия

Анализ магнитных характеристик образцов полых наноструктурных микросфер Ni_3Fe проводили на установках вибрационной магнитометрии VSM-3 (Япония) и Lake Shore 7410 (США) для определения коэрцитивной силы и намагниченности насыщения соответственно. Для проведения анализа на установке VSM-3 приготавливались компакты порошков диаметром 10 мм, массой примерно 0,5 г при различных нагрузках, которые составили 0 (без прессования), 2 и 4 т.

Для проведения исследовательских испытаний на установке Lake Shore 7410 исследуемый порошок помещался в пластиковую измерительную ячейку. Масса образца

определялась по разности массы ячейки без образца и с образцом. Исследования проводились в полях 960 кА/м (12 кЭ) и 240 кА/м (3 кЭ).

2.4.10 Анализ плотности и пористости компактов

Анализ плотности и объема прессованных компактов проводили методом гелиевой пикнометрии на установке Quantachrome Ultramicropicnometer 1000 (США). Принцип измерения объема основан на законах Архимеда, Клапейрона-Менделеева и Бойля. Для наиболее точного анализа объема материала в качестве вытесняемого вещества используется гелий, что позволяет анализировать поры диаметром до 0,25 нм за счет маленького размера атома 0,62 Å[127]. Кроме того, гелий наиболее близко подходит под описание идеального газа.

Общий объем пор в компакте оценивался по формуле:

$$V_n = V_{on} - V_{zn}, \quad (2.16)$$

где V_n – общий объем пор, см³;
 V_{on} – объем открытых пор, см³;
 V_{zn} – объем закрытых пор, см³.

С другой стороны:

$$V_n = V_{geom} - V_{теор}, \quad (2.17)$$

где V_{geom} – геометрический объем компакта, см³;
 $V_{теор}$ – объем компакта, измеренный пикнометрическим методом, см³.

Теоретический объем пор можно рассчитать, зная массу образца ($m_{обр}$, г) и теоретическую плотность образца ($\rho_{теор}$, г/см³), по уравнению:

$$V_{теор} = \frac{m_{обр}}{\rho_{теор}} \quad (2.18)$$

Теоретическая плотность рассчитывалась из соотношения содержания железа и никеля в образце:

$$\rho_{теор} = \rho_{Ni} \omega_{Ni} + \rho_{Fe} \omega_{Fe}, \quad (2.19)$$

где ρ_{Ni} – плотность никеля, 8,9 02г/см³;

ρ_{Fe} – плотность железа, 7,874 г/см³;

ω_{Ni} – массовая доля никеля, 0,75;

ω_{Fe} – массовая доля железа, 0,25.

Геометрический объем пор, включающий в себя закрытую и открытую пористость, рассчитывался по формуле:

$$V_{geom} = \pi d^2 h, \quad (2.20)$$

где d – диаметр компакта, см;

h – высота компакта, см.

Объем открытых пор (V_{on} , см³) в компакте можно оценить по разности геометрического (V_{geom} , см³) и пикнометрического объема образца ($V_{пик}$, см³) по формуле:

$$V_{on} = V_{geom} - V_{пик} \quad (2.21)$$

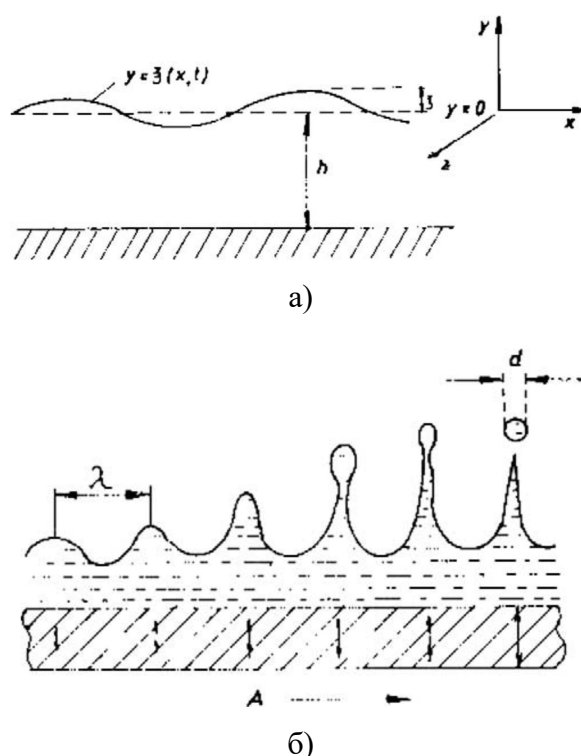
Объем закрытых пор (V_{zn} , см³) можно оценить как разность пикнометрического объема ($V_{пик}$, см³) и теоретического ($V_{теор}$, см³) по формуле:

$$V_{zn} = V_{пик} - V_{теор} \quad (2.22)$$

3 Механизм формирования полых наноструктурных микросфер

3.1 Оценка диаметра капель аэрозоля

Диаметр капель аэрозоля зависит от поверхностной энергии и вязкости жидкости, а также от частоты и амплитуды генератора ультразвуковых колебаний. Ультразвуковые генераторы создают колебания в столбе жидкости в параллельном и перпендикулярном направлениях относительно плоскости пластины, которые аналогичны колебаниям пластины (рисунок 3.1).



а) распространение волн на поверхности раствора, б) образование капель аэрозоля, где h – высота столба жидкости над ультразвуковой пластиной, λ – длина волны, d – диаметр капли аэрозоля

Рисунок 3.1 – Формирование капли аэрозоля при ультразвуковом воздействии.

Форма образующихся волн обусловлена поверхностной энергией, вязкостью жидкости, геометрией емкости и частотой ультразвукового генератора. Диаметр капли аэрозоля при образовании капель чистого растворителя можно представить выражением:

$$d = \left(\frac{\pi \sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3}, \quad (3.1)$$

где σ – поверхностная энергия, Дж/м²;
 ρ – плотность раствора кг/м³;
 f – частота работы ультразвукового генератора, Гц;
 d – диаметр формирующейся капли аэрозоля, м.

Аналогичное выражение можно получить для определения диаметра капель аэрозоля раствора соли, заменив плотность и поверхностную энергию чистого растворителя на аналогичные характеристики раствора соли:

$$d = \left(\frac{\pi \sigma}{\rho_{\text{раствора}} f^2} \right)^{1/3}, \quad (3.2)$$

где d – диаметр капли, м;
 f – частота работы ультразвукового генератора, Гц;
 $\rho_{\text{раствора}}$ – плотность исходного раствора соли, кг/м³;
 σ – поверхностная энергия раствора, Дж/м².

Зависимости диаметра формирующихся капель аэрозоля от плотности (концентрации C , % по массе) раствора и частоты ультразвукового генератора представлены в таблице 3.1 и на рисунках 3.2 и 3.3. Результаты получены при постоянных значениях поверхностной энергии и частоты работы ультразвукового генератора. На рисунке 3.2 – зависимость влияния концентрации исходного раствора соли на диаметр образующейся капли аэрозоля при частоте работы ультразвукового генератора 2 МГц, на рисунке 3.3 – зависимость диаметра капли аэрозоля раствора соли от частоты работы ультразвукового генератора.

Таблица 3.1 – Зависимость диаметра формирующейся капли аэрозоля раствора соли от плотности (концентрации) соли Ni(NO₃)₂ в растворе

C , % по массе	ρ , кг/м ³	d , м·10 ⁶	C , % по массе	ρ , кг/м ³	d , м·10 ⁶
1	1007	3,83	14	1127	3,69
2	1015	3,82	16	1148	3,67
4	1033	3,80	18	1169	3,64
6	1050	3,78	20	1191	3,62
8	1069	3,75	30	1311	3,51
10	1090	3,73	35	1377	3,45
12	1107	3,71	–	–	–

По полученным результатам можно заключить, что зависимость диаметра капли аэрозоля от плотности (концентрации) исходного раствора соли практически линейна, в то время как зависимость диаметра капли аэрозоля от частоты работы ультразвукового генератора носит экспоненциальный характер. Следовательно, наибольшее влияние на диаметр капли аэрозоля, по сравнению с остальными параметрами, оказывает частота работы ультразвукового генератора.

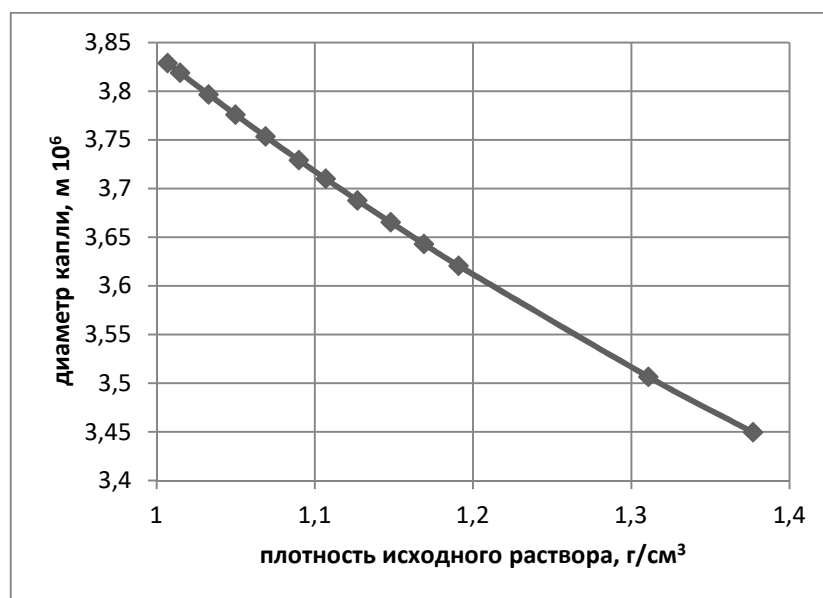


Рисунок 3.2 – Зависимость диаметра капли от плотности раствора соли.

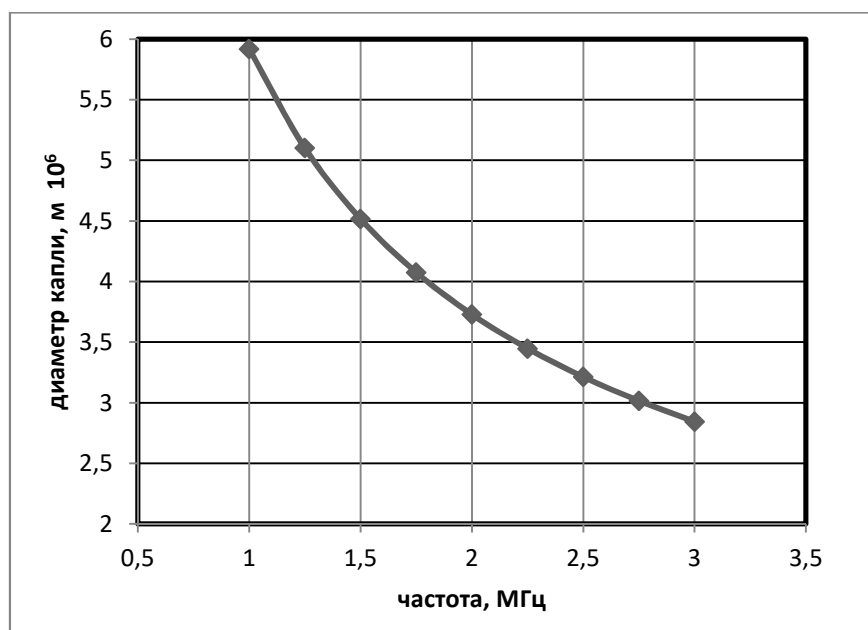


Рисунок 3.3 – Зависимость диаметра капель аэрозоля от частоты ультразвукового генератора.

На рисунке 3.4 представлена схематическая зависимость диаметра формирующихся капель аэрозоля от частоты работы ультразвукового генератора. В интервале частот 10^4 - 10^9 Гц, соответствующей ультразвуковой области, интервал диаметра образующихся капель аэрозоля колеблется в интервале 10^{-5} - 10^{-8} м.

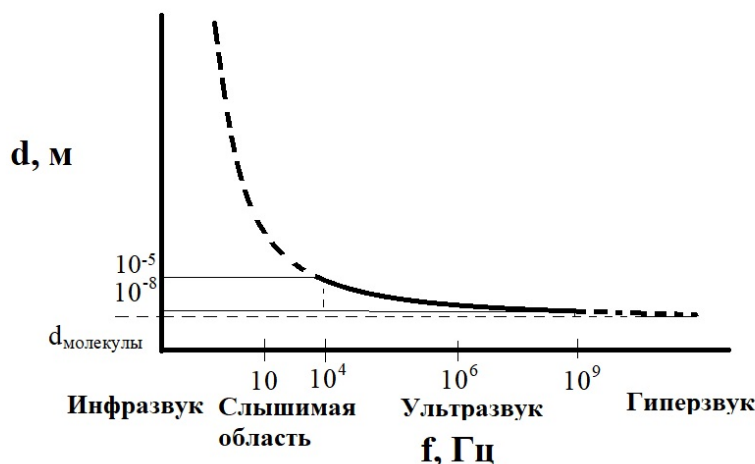


Рисунок 3.4 – Схематическая зависимость диаметра формирующихся капель аэрозоля от частоты работы ультразвукового генератора.

3.2 Механизм формирования сфер в процессе спрей-пиролиза

На рисунке 3.5 представлена схема процесса формирования полых наноструктурных микросфер.

В процессе синтеза раствор соли подается в область генерации аэрозоля, где под воздействием ультразвуковых колебаний высокой частоты (1,2 МГц) распыляется в аэрозоль, диаметр капель которого составляет порядка 0,5-20 мкм. Распыленный аэрозоль затягивается потоком воздуха (газ-носитель). Скорость потока газа-носителя составляла 16 л/мин. Капля аэрозоля попадает в реактор разогретой печи, где под воздействием высокого градиента температур происходит удаление растворителя (дегидратация), и на поверхности капли начинается кристаллизация частиц соли с образованием «скорлупы». Следовательно, в капле возникает градиент концентрации растворенного вещества по направлению от центра капли к ее поверхности, происходит диффузия растворителя к разогретой поверхности и формирование морфологии микросфер (рисунок 3.5).

В ходе процесса можно выделить два граничных случая: 1 – когда процессы дегидратации и пиролиза происходят постепенно (последовательно-параллельно), и

образуются цельные частицы значительно меньшего диаметра, чем исходная капля, и 2 – когда дегидратация и пиролиз протекают мгновенно, и образуются полые частицы, диаметр которых равен диаметру капли (рисунок 3.6). Подобные изменения морфологии, вероятно, связаны с процессами тепломассопереноса в процессе спрей-пиролиза.

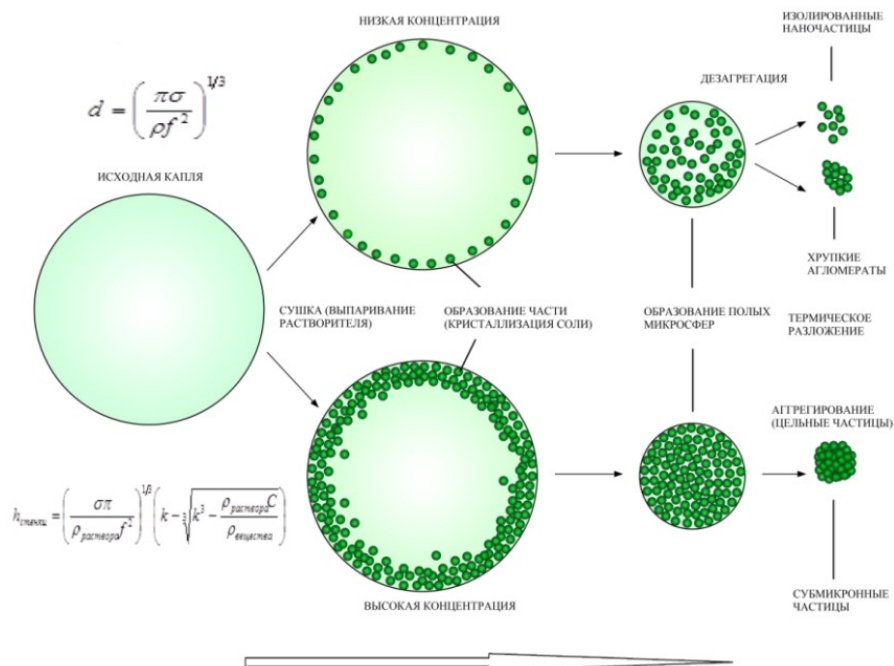


Рисунок 3.5 – Схема формирования полых наноструктурных микросфер.

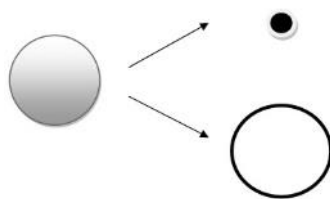


Рисунок 3.6 – Граничные условия эволюции капли аэрозоля.

3.3 Определение толщины стенки микросферы

Зная диаметр капли аэрозоля и концентрацию исходного раствора соли в капле аэрозоля, можно оценить размеры формирующихся микросфер по формуле (3.2). Из концентрации исходного раствора и диаметра образующихся капель можно оценить количество вещества в капле аэрозоля, формирующегося из раствора:

$$m_{\text{раствора}} = \rho_{\text{раствора}} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2} \right)^3 \quad (3.3)$$

$$m_{\text{вещества}} = C m_{\text{раствора}} \quad (3.4)$$

где C – концентрация вещества в растворе, массовые доли;

$\rho_{\text{раствора}}$ – плотность исходного раствора, кг/м³;

d – диаметр капли раствора соли, м.

Подставив выражение (3.3) в формулу (3.4) для определения массы вещества, можно получить:

$$m_{\text{вещества}} = C \rho_{\text{раствора}} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt[3]{\frac{\pi \sigma}{\rho_{\text{раствора}} f^2}}}{2} \right)^3 = \frac{C \pi^2 \sigma}{6 f^2} \quad (3.5)$$

Формула для определения количества вещества имеет вид:

$$\nu_{\text{вещества}} = \frac{m_{\text{вещества}}}{M} \quad (3.6)$$

Подставив выражение (3.5) в формулу (3.6) определения количества вещества, получим:

$$\nu_{\text{вещества}} = \frac{C \rho_{\text{вещества}} \frac{4}{3} \pi \left(\frac{\sqrt[3]{\frac{\pi \sigma}{\rho_{\text{раствора}} f^2}}}{2} \right)^3}{M} = \frac{C \rho_{\text{раствора}} 4 \pi \frac{\pi \sigma}{\rho_{\text{раствора}} f^2}}{8 M 3} = \frac{C \pi^2 \sigma}{6 M f^2} \quad (3.7)$$

В соответствии с предложенной моделью эволюции капли аэрозоля раствора соли в процессе сушки и пиролиза (см. рисунок 3.5 и рисунок 3.6), зная диаметр капли, можно оценить толщину стенки микросферы. Рассматриваются только процессы сушки капли и разложения, для каждого из этих процессов рассматриваются два крайних случая 1 – когда свободный объем внутри сферы равен нулю и 2 – когда диаметр частицы равен диаметру капли (см. рисунок 3.6).

Для определения толщины стенки микросферы необходимо рассчитать массу капли аэрозоля, из которой происходит формирование микросферы, через уравнение плотности:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (3.8)$$

где m – масса капли, г;
 V – объем капли, м³.

Объем капли равен:

$$V = \frac{1}{6} \pi d^3, \quad (3.9)$$

где d – диаметр капли, м.

Масса вещества, содержащегося в капле аэрозоля, рассчитывается по формуле:

$$m_{\text{вещества}} = \rho_{\text{раствора}} C \frac{1}{6} \pi d^3, \quad (3.10)$$

где C – концентрация раствора в массовых долях;
 $\rho_{\text{раствора}}$ – плотность исходного раствора соли, кг/м³.

Объем вещества, находящегося в капле раствора, можно рассчитать по формуле:

$$V_{\text{вещества}} = \frac{m_{\text{вещества}}}{\rho_{\text{вещества}}} = \frac{\rho_{\text{раствора}} C \frac{1}{6} \pi d^3}{\rho_{\text{вещества}}}, \quad (3.11)$$

где $V_{\text{вещества}}$ – объем растворенного вещества, м³;
 $\rho_{\text{вещества}}$ – плотность вещества, кг/м³;
 d – диаметр капли, м.

Зная объем вещества, можно рассчитать полый объем внутри микросферы, используя выражение:

$$V_{\text{свободный}} = V_{\text{сферы}} - V_{\text{вещества}} = \frac{1}{6} \pi k^3 d^3 - \frac{\rho_{\text{раствора}} C \frac{1}{6} \pi d^3}{\rho_{\text{вещества}}} = \frac{1}{6} \pi d^3 \left(k^3 - \frac{\rho_{\text{раствора}} C}{\rho_{\text{вещества}}} \right), \quad (3.12)$$

где k – коэффициент, учитывающий изменение диаметра капли в процессе удаления растворителя и разложения соли.

$$V_{\text{свободный}} = \frac{1}{6} \pi d_{\text{свободный}}^3 \quad (3.13)$$

Приравняв уравнения (3.12) и (3.13), получим уравнение:

$$\frac{1}{6} \pi d_{\text{свободный}}^3 = \frac{1}{6} \pi d^3 \left(k^3 - \frac{\rho_{\text{раствора}} C}{\rho_{\text{вещества}}} \right) \quad (3.14)$$

Отсюда выразим значение свободного диаметра внутри полости микросферы:

$$d_{\text{свободный}} = d \sqrt[3]{k^3 - \frac{\rho_{\text{раствора}} C}{\rho_{\text{вещества}}}} \quad (3.15)$$

$$h_{\text{стенки}} = d_{\text{частицы}} - d_{\text{свободный}} = kd - d \sqrt[3]{k^3 - \frac{\rho_{\text{раствора}} C}{\rho_{\text{вещества}}}}, \quad (3.16)$$

где h – толщина стенки микросферы, м.

После преобразования выражение 3.16 примет вид:

$$h_{\text{стенки}} = d \left(k - \sqrt[3]{k^3 - \frac{\rho_{\text{раствора}} C}{\rho_{\text{вещества}}}} \right) \quad (3.17)$$

Объединив формулы для определения размера капли (3.2) и определения толщины стенки микросферы (3.17), получим формулу для определения толщины стенки микросферы 3.18:

$$h_{\text{стенки}} = \left(\frac{\sigma \pi}{\rho_{\text{раствора}} f^2} \right)^{1/3} \left(k - \sqrt[3]{k^3 - \frac{\rho_{\text{раствора}} C}{\rho_{\text{вещества}}}} \right) \quad (3.18)$$

Следовательно, толщина стенки микросферы зависит от поверхностной энергии раствора, его плотности, частоты работы ультразвукового генератора, плотности получаемого продукта и концентрации исходного раствора.

Рассмотрим крайние случаи для параметра k : когда полый объем микросферы равен нулю (3.19) и в случае, когда диаметр микросферы равен диаметру капли (3.20), то есть в процессе сушки не происходит изменение диаметра капли.

При формировании конечного продукта его структура может представлять собой микросферы, стенки которых состоят из наноразмерных частиц. Сделаем два предположения: первое – форма наноразмерных частиц, составляющих стенки микросфер, сферическая, как соответствующая минимуму энергии; второе – частицы в стенки упакованы как в ГЦК решетке, коэффициент заполнения которой составляет 0,74. Проведем расчет толщины пористой стенки микросферы с учетом пористости стенки. Для этого подставим в уравнение (3.18) коэффициент Q плотности укладки сферических частиц:

$$\begin{array}{ll}
 1) \quad d_{\text{свободный}} = 0 & 2) \quad d_{\text{свободный}} \neq 0 \\
 0 = d \sqrt[3]{k^3 - \frac{\rho_{\text{раствора}} C}{\rho_{\text{вещества}}}} & d_{\text{частицы}} = d \\
 0 = \sqrt[3]{k^3 - \frac{\rho_{\text{раствора}} C}{\rho_{\text{вещества}}}} & d_{\text{частицы}} = d \neq 0 \\
 0 = k^3 - \frac{\rho_{\text{раствора}} C}{\rho_{\text{вещества}}} & k = 1 \\
 k = \sqrt[3]{\frac{\rho_{\text{раствора}} C}{\rho_{\text{вещества}}}} &
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 (3.19) \\
 (3.20)
 \end{array}$$

Рассчитаем объем вещества с учетом его пористости:

$$V_{\text{вещества}} = \frac{m_{\text{вещества}}}{\rho_{\text{вещества}}} = \frac{\rho_{\text{раствора}} C \frac{1}{6} \pi d^3}{\rho_{\text{вещества}} Q} \quad (3.21)$$

Проведем расчет свободного объема микросферы с учетом пористости стенок микросферы:

$$V_{\text{свободный}} = V_{\text{сферы}} - V_{\text{вещества}} = \frac{1}{6} \pi k^3 d^3 - \frac{\rho_{\text{раствора}} C \frac{1}{6} \pi d^3}{\rho_{\text{вещества}} Q} = \frac{1}{6} \pi d^3 \left(k^3 - \frac{\rho_{\text{раствора}} C}{\rho_{\text{вещества}} Q} \right) \quad (3.22)$$

С другой стороны свободный объем микросферы можно выразить через внутренний диаметр микросфер или диаметр свободного пространства микросферы:

$$V_{\text{свободный}} = \frac{1}{6} \pi d_{\text{свободный}}^3 \quad (3.23)$$

$$\frac{1}{6} \pi d_{\text{свободный}}^3 = \frac{1}{6} \pi d^3 \left(k^3 - \frac{\rho_{\text{раствора}} C}{\rho_{\text{вещества}} Q} \right) \quad (3.24)$$

$$d_{\text{свободный}} = d \sqrt[3]{k^3 - \frac{\rho_{\text{раствора}} C}{\rho_{\text{вещества}} Q}} \quad (3.25)$$

$$h_{\text{стенки}} = d_{\text{сферы}} - d_{\text{свободный}} = kd - d \sqrt[3]{k^3 - \frac{\rho_{\text{раствора}} C}{\rho_{\text{вещества}} Q}} = d \left(k - \sqrt[3]{k^3 - \frac{\rho_{\text{раствора}} C}{\rho_{\text{вещества}} Q}} \right) \quad (3.26)$$

Таким образом, получается значение толщины стенки наноструктурной микросферы с учетом ее пористости.

Расчет среднего размера частиц проводился в предположении, что все частицы имеют идеальную сферическую форму и слабо связаны между собой (рисунок 3.7).

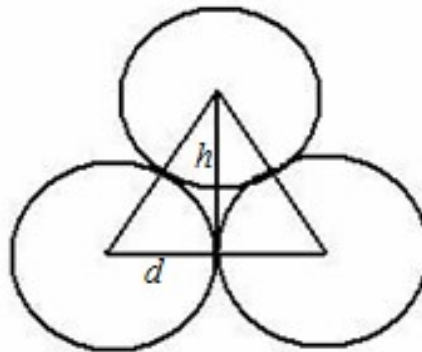


Рисунок 3.7 – Образование пор между частицами.

Расчет размера пор между частицами проведен для частиц диаметром 20 нм:

$$d_{\text{поры}} = \frac{2}{3} \cdot h - \frac{d_{\text{частицы}}}{2}, \quad (3.27)$$

где h – высота равностороннего треугольника, м;

d – расстояние между частицами, равное диаметру частиц, м.

$$d_{\text{поры}} = 1,1 \text{ нм}$$

На рисунке 3.8 представлены графики зависимости диаметра капли аэрозоля раствора соли от концентрации (плотности) исходного раствора соли при различных частотах работы ультразвукового генератора. Из графика видно, что при изменении частоты в интервале от 1 до 3 МГц происходит уменьшение диаметра капель генерируемого аэрозоля с 6 до 3 мкм. Также можно отметить, что изменение концентрации исходного раствора соли практически не влияет на диаметр капель генерируемого аэрозоля.

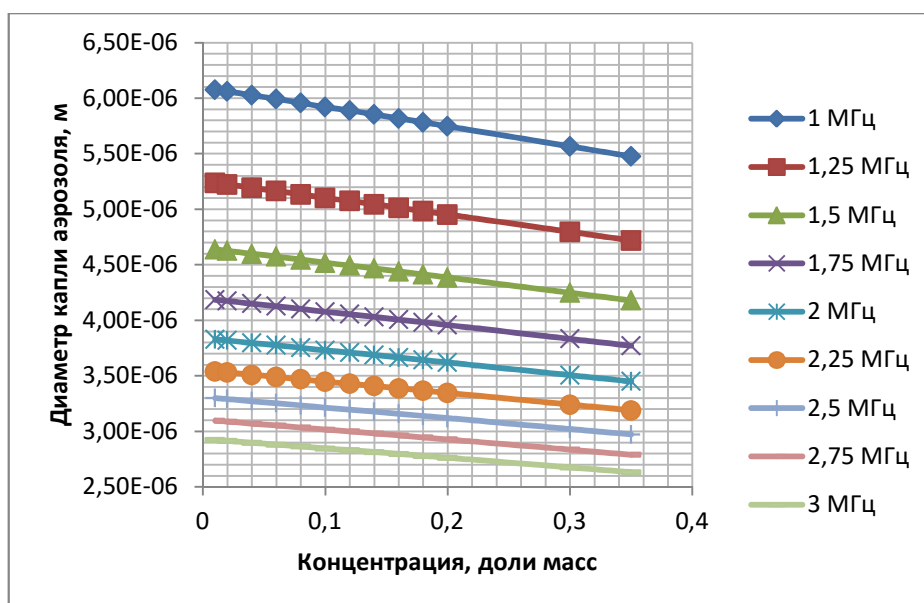


Рисунок 3.8 – Зависимость диаметра капли раствора от плотности раствора для разных частот работы генератора.

Далее рассмотрим зависимость толщины стенок получаемых микросфер от концентрации (плотности) исходного раствора (рисунок 3.9), рассчитанную по формуле (3.18) с учетом граничных условий (3.19) и (3.20).

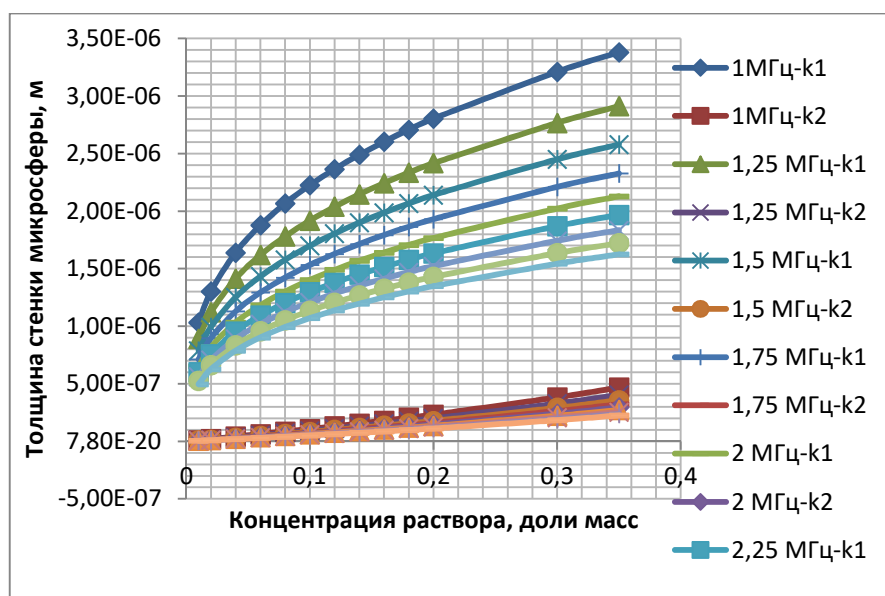


Рисунок 3.9 – Зависимость толщины стенки $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ микросфер от концентрации исходного раствора соли при частотах работы генератора 1-3 МГц.

Показаны различия в толщинах стенок микросфер для двух граничных условий. При $k \neq 0$ расчетная толщина стенок микросфер находится в пределах от 3,5 мкм до 500 нм, а для случая $k=1$ от 500 до 5 нм при уменьшении концентрации от 35 до 1 % по массе.

На рисунке 3.10 представлена зависимость толщины стенок микросфер от концентрации (плотности) исходного раствора.

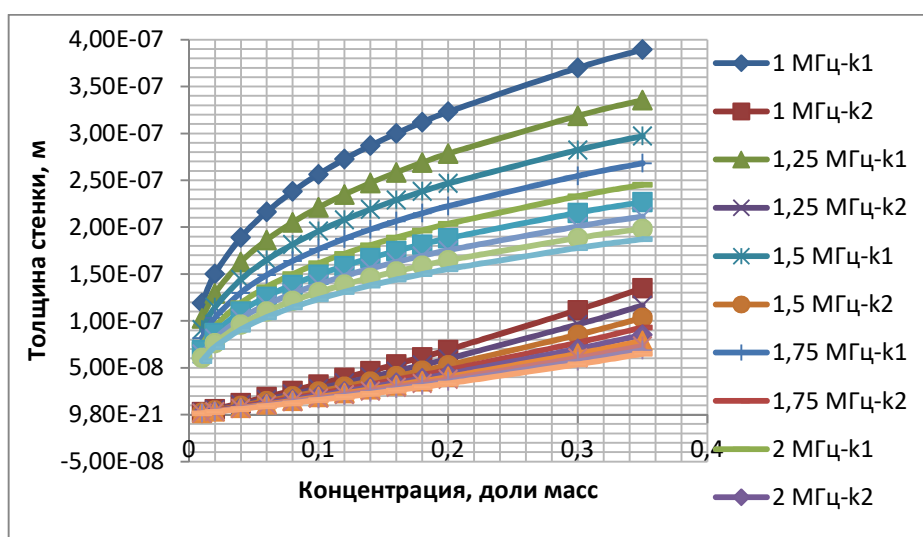


Рисунок 3.10 – Зависимость толщины стенки NiO получаемых микросфер от концентрации исходного раствора соли при частотах работы генератора 1-3 МГц.

Рисунок 3.10 демонстрирует зависимость толщины стенки микросфер для NiO от концентрации исходного раствора и для значений частоты работы генератора в интервале 1-3 МГц. Показаны различия в толщинах стенок микросфер для двух граничных условий. При $k \neq 0$ расчетная толщина стенок микросфер находится в пределах от 400 до 50 нм, а для случая $k=1$ от 140 до 1,5 нм при уменьшении концентрации с 35 до 1 % по массе.

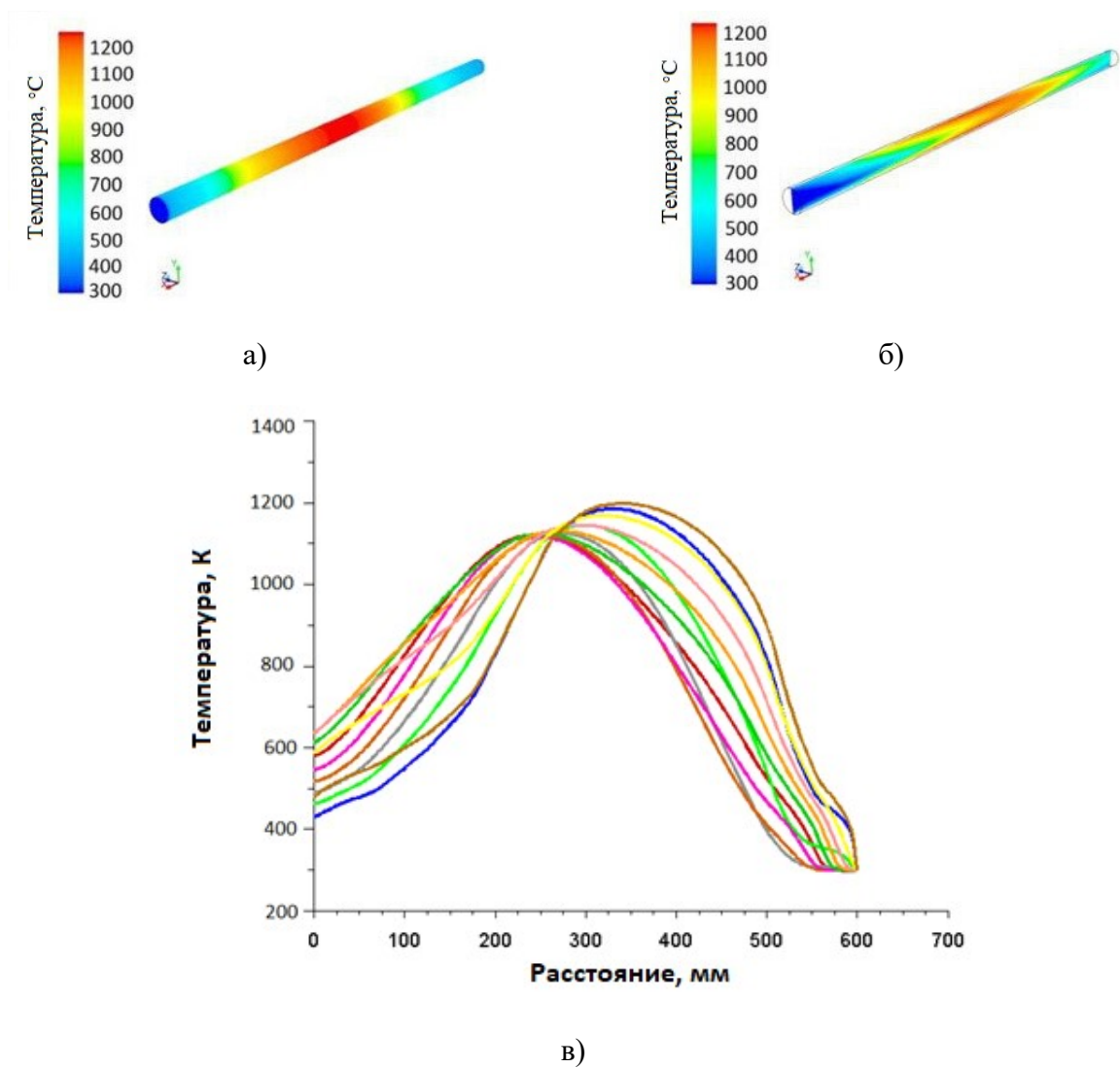
Таким образом, расчеты показывают, что использование метода спрей-пиролиза позволяет регулировать дисперсность и морфологию наноразмерных частиц за счет варьирования таких параметров, как частота работы ультразвукового генератора и концентрация раствора соли, используемого для получения частиц. Конечным продуктом, получаемым в процессе синтеза, предположительно могут быть как микросферы, стенки которых состоят из наночастиц, так и наночастицы с диаметром в интервале от единиц нанометров до микрон.

Таким образом, рассмотрены краевые условия для определения диаметра конечных частиц для двух граничных случаев, когда свободный объем сферы не равен нулю, и когда свободный объем сферы равен нулю.

3.4 Градиент температур в реакторе

Для визуализации градиентов температуры в реакторе проведено моделирование распределения температуры в реакционном пространстве с применением программного обеспечения ANSYS Fluent. Симуляцию проводили для кварцевого реактора диаметром 25 мм и длиной 500 мм в температурном интервале 300-1200 °С. Движение газовых потоков было принято как ламинарное, при проведении расчетов использовался критерий «двойной точности». Скорость газового потока составляла 16 л/мин. Результаты моделирования представлены на рисунке 3.11.

Температуры для проведения экспериментов по синтезу полых наноструктурных микросфер оксида никеля методом спрей-пиролиза при температурах выше 650 °С были выбраны на основании анализа разработанной модели формирования полых микросфер в процессе спрей-пиролиза и оценки градиентов распределения температур в реакторе с учетом проведенных расчетов, результатов термогравиметрических исследований и справочных данных.



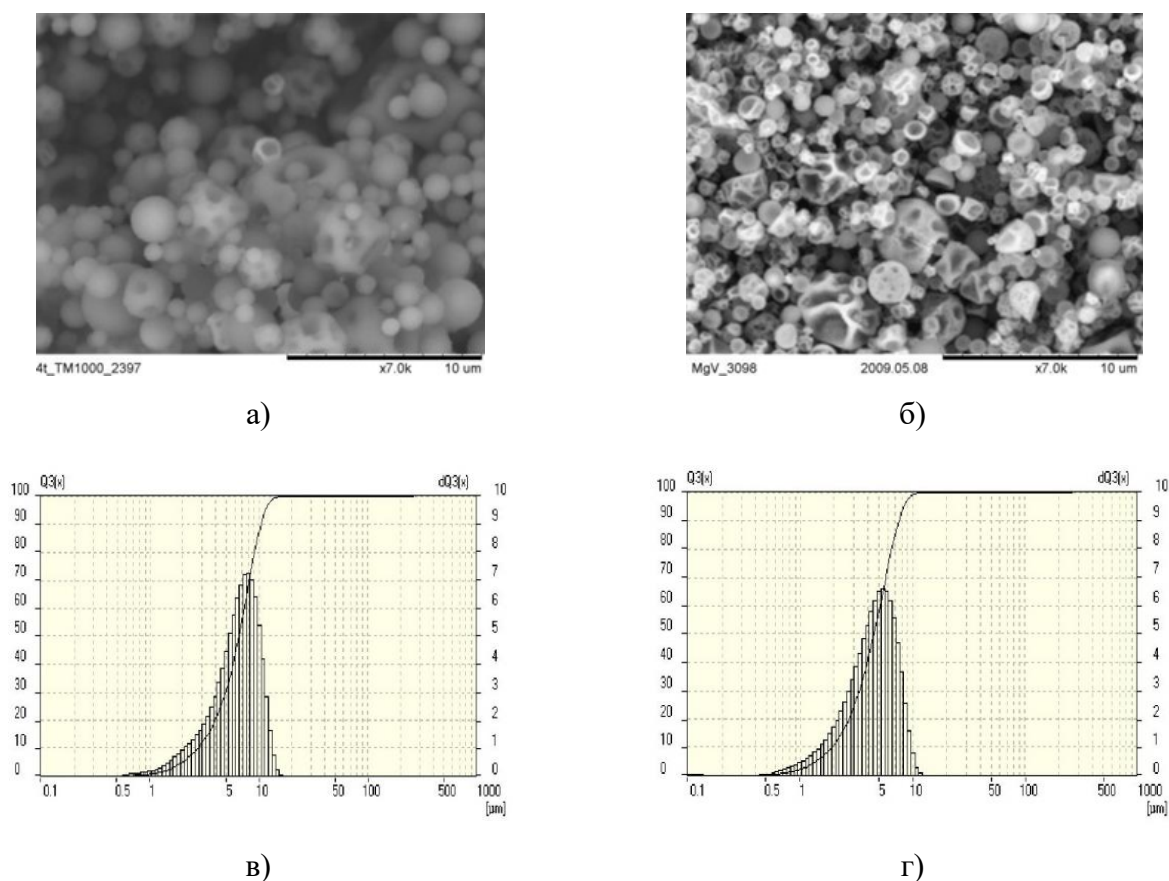
а) градиент температуры по длине реактора, б) градиент температуры по радиусу реактора,
в) распределение температуры вдоль оси реактора

Рисунок 3.11 – Визуализация градиентов температуры в реакторе.

4 Регулирование характеристик дисперсности и морфологии полых наноструктурных микросфер оксида никеля в процессе их формирования

4.1 Дисперсные и морфологические характеристики полых наноструктурных микросфер оксида никеля, полученных из ацетата никеля

Анализ СЭМ-микрофотографий образцов NiO позволяет заключить, что продукт пиролиза аэрозолей раствора соли ацетата никеля состоит из сферических частиц диаметром 0,5-15 мкм, что подтверждается результатами гранулометрического анализа, проведенного методом лазерной дифракции. Установлено, что с увеличением температуры пиролиза форма микросфер NiO отклоняется от идеальной сферической и напоминает форму «сдувшихся шариков» (см. рисунок 4.1 а, б). Подобное изменение морфологии синтезируемых частиц, вероятно, связано с процессами тепломассопереноса в ходе процесса дегидратации и разложения.



а) NiO₆₅₀, б) NiO₁₁₅₀, в), г) гранулометрические кривые

Рисунок 4.1 – СЭМ-микрофотографии образцов NiO, синтезированных из аэрозоля раствора соли ацетата никеля.

Гранулометрический анализ микросфер NiO, полученных из ацетата никеля, показал, что микросферы имеют размеры в интервале 0,5-15 мкм. Максимум распределения смещается в сторону больших значений с 3 мкм для образцов, полученных при 650 °С, до 6 мкм для образцов, полученных при 1150 °С.

Методом СЭМ также установлено, что сферы, синтезированные из ацетата никеля, являются полыми (см. рисунок 4.2 а). Стенки полых микросфер состоят из наночастиц размером 10-20 нм (см. рисунок 4.2 б, в), толщина стенок микросфер составляет около 100 нм.

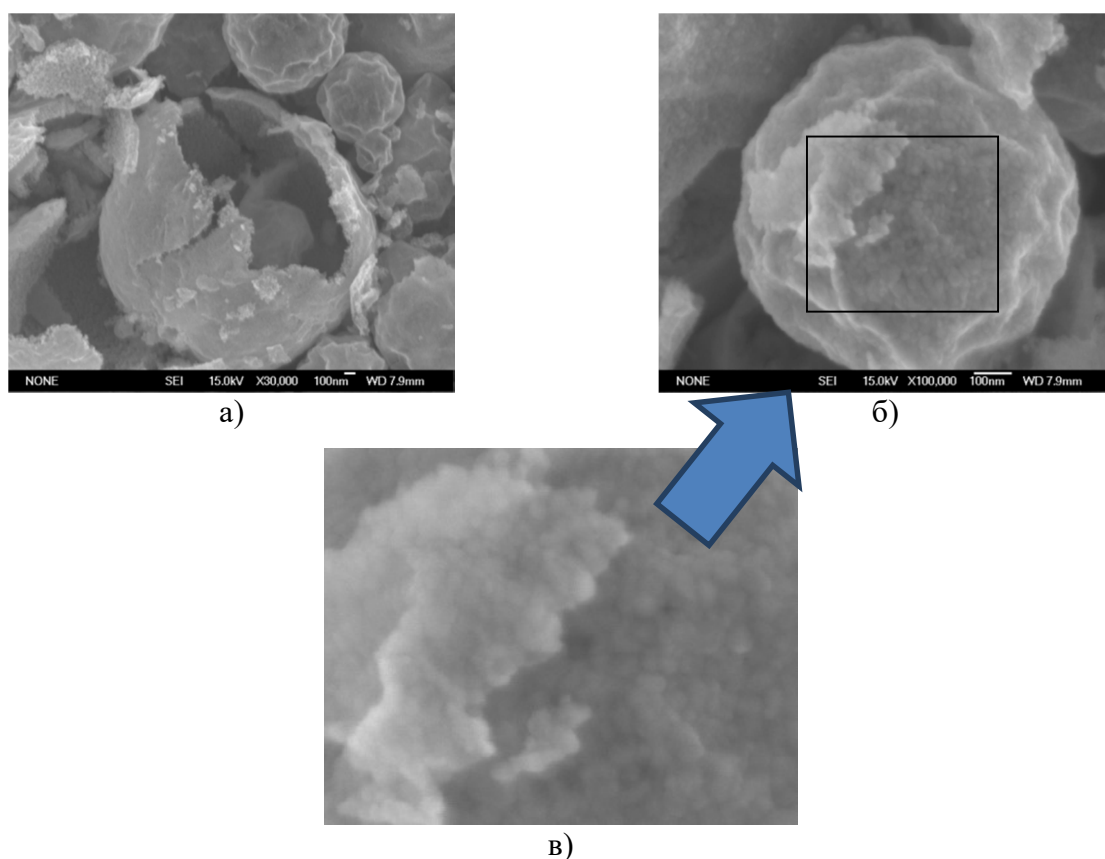
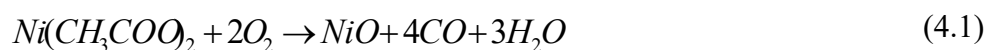
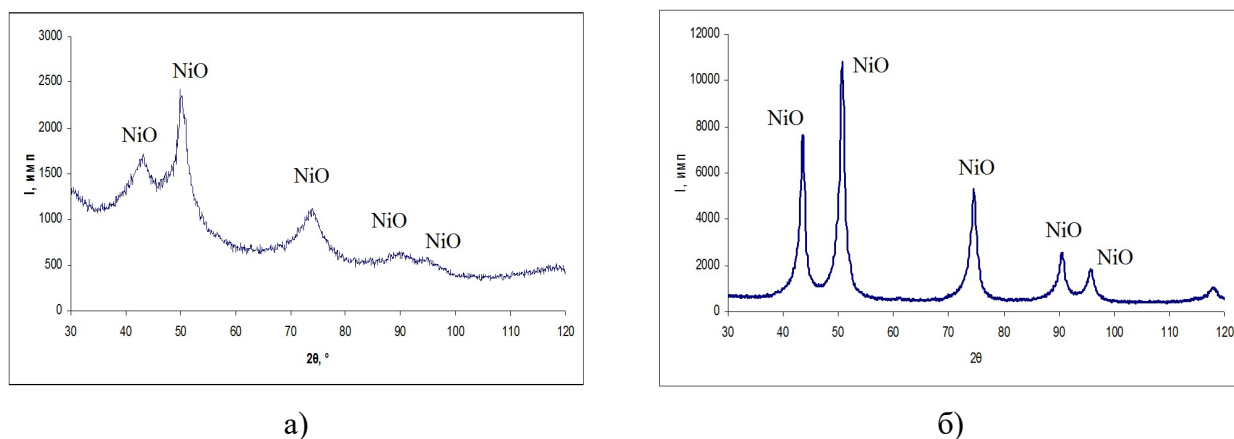


Рисунок 4.2 – Микрофотографии образцов оксида никеля NiO₆₅₀.

Результаты рентгенофазового анализа микросфер оксида никеля позволили установить, что в образцах присутствует только фаза оксида никеля. Вместе с тем, в образцах, полученных при 750, 850 и 950 °С, присутствуют пики фазы металлического никеля. Возможно его присутствие и в образце, полученном при 650 °С. Однако пики на рентгенограмме сильно размыты, и не представляется возможным выделить их из фона. Частичное восстановление NiO может быть связано с образованием монооксида углерода (CO) в процессе пиролиза из раствора ацетата никеля в соответствии с уравнениями:



На образцах NiO, полученных при температурах выше 950 °С, наблюдается только фаза оксида никеля. На рисунке 4.3 представлены характерные рентгенограммы образцов.



а) NiO^{ac}₆₅₀, б) NiO^{ac}₁₁₅₀

Рисунок 4.3 – Фазовый анализ микросфер NiO.

В таблице 4.1 представлены результаты рентгеноструктурного анализа полученных образцов оксида никеля. По результатам исследований установлено, что во всех образцах уровень микродеформаций в наночастицах NiO не превышает 1 %. Это обуславливает размытие пиков на рентгенограммах только размером областей когерентного рассеяния.

Таблица 4.1 – Средний размер ОКР и параметры решетки микросфер NiO, полученных пиролизом раствора ацетата никеля при различных температурах

Температура получения, °С	650	750	850	950	1050	1150
Размер ОКР, нм	6	6	7	7	7	8
Параметр решетки, Å	4,2018	4,1946	4,1926	4,1823	4,1806	4,1776

Из полученных данных видно, что изменение температуры синтеза образцов оксида никеля практически не влияет на средний размер ОКР наночастиц NiO, образующих стенки микросфер, который для всех нанопорошков находится на минимально возможном уровне оценки дисперсности по уширению линий и составляет около 6-8 нм. При этом наблюдается увеличение параметра решетки оксида никеля с уменьшением температуры в

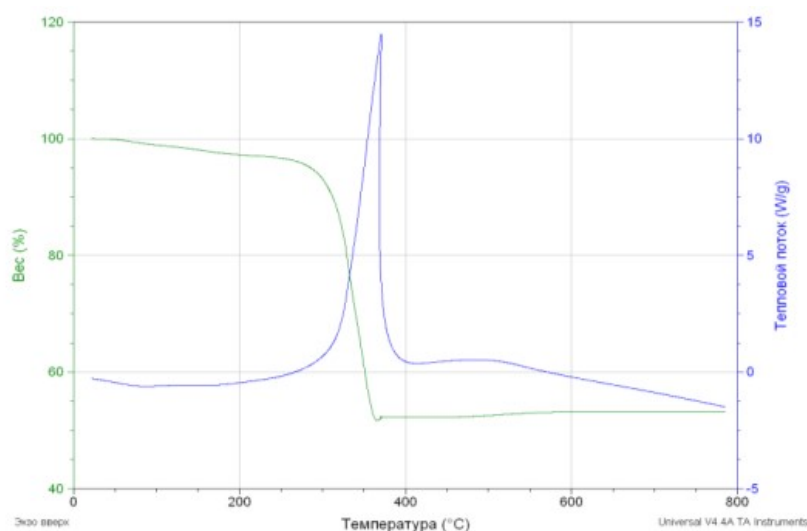
реакционной зоне. Параметры решетки всех полученных образцов больше параметра решетки массивного NiO ($a=4,1767 \text{ \AA}$).

Анализ удельной поверхности ($S_{уд}$) и анализ среднего размера частиц (D_{cp}) представлены в таблице 4.2. Для расчетов размера частиц плотность NiO принята равной $6,67 \text{ г/см}^3$ [124]. Результаты показывают, что с ростом температуры в реакторе в интервале $650-1150 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается уменьшение удельной поверхности микросфер с 177 до $63 \text{ м}^2/\text{г}$, что соответствует увеличению размера частиц с 5 до 14 нм, при этом значительное уменьшение $S_{уд}$ происходит в интервале $650-950 \text{ }^\circ\text{C}$. В интервале температур синтеза $950-1150 \text{ }^\circ\text{C}$ изменение значения удельной поверхности составляет $63-68 \text{ м}^2/\text{г}$, что укладывается в величину ошибки.

Таблица 4.2 – Результаты измерений $S_{уд}$ и D_{cp} частиц NiO, полученных из растворов ацетата никеля

Параметры	Температура получения, $^\circ\text{C}$					
	650	750	850	950	1050	1150
$S_{уд}, \text{ м}^2/\text{г}$	177	138	88	68	63	65
$D_{cp}, \text{ нм}$	5	7	10	13	14	14

Термогравиметрические исследования полых микросфер NiO позволили установить, что при нагреве до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит удаление адсорбированной влаги. При достижении $300 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается реакция разложения непрореагировавшего ацетата никеля. Характерная термограмма полых микросфер оксида никеля представлена на рисунке 4.4.



Зеленая кривая – относительное изменение массы образца,
синяя кривая – тепловой поток, Вт/г

Рисунок 4.4 – Характерная термогравиметрическая кривая микрофсфер NiO, полученных методом спрей-пиролиза из раствора ацетата никеля.

Термогравиметрические исследования показали (таблица 4.3), что при увеличении температуры спрей-пиролиза с 650 до 1150 °C потеря массы в образцах уменьшается с 48 до 9 %, в то время как количество остаточной соли уменьшается с 42,5 до 7 % по массе, а содержание адсорбированной H₂O в образцах уменьшается с 7,5 до 1,5-2 % по массе.

Таблица 4.3 – Потери массы образцов полых микрофсфер NiO, полученных из ацетата никеля

Образец	NiO ^{acc} ₆₅₀	NiO ^{acc} ₇₅₀	NiO ^{acc} ₈₅₀	NiO ^{acc} ₉₅₀	NiO ^{acc} ₁₀₅₀	NiO ^{acc} ₁₁₅₀
H ₂ O адс., %	7,5	2,5	5	2	1,5	2
Содержание соли, %	40,5	42,5	37	18,5	6,8	7
Δm , %	48	45	42	20,5	8,3	9

Анализ полученных результатов

Проведенные исследования показали возможность синтеза полых наноструктурных микрофсфер оксида никеля из ацетата никеля методом спрей-пиролиза при наложении ультразвуковых воздействий на исходный водный раствор. В ходе исследований установлено, что полученные микрофсферы представляют собой фазу NiO. Распределение микрофсфер по размерам находится в интервале 0,5-15 мкм, причем максимум распределения смещается от 5 к 8 мкм при увеличении температуры пиролиза, стенки микрофсфер состоят из наночастиц размером 7-15 нм, а их толщина равна примерно 100 нм. В интервале температур 650-950 °C происходит уменьшение удельной поверхности со 177 до 68 м²/г. При

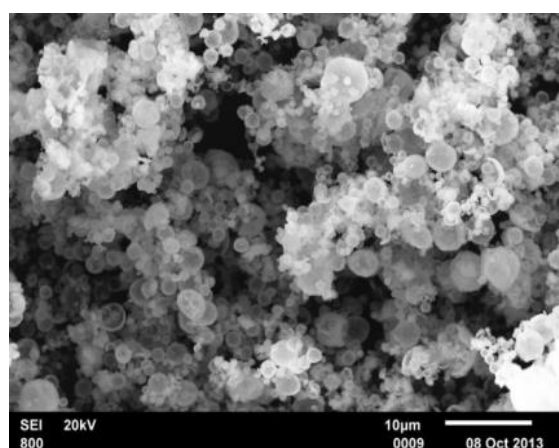
дальнейшем увеличении температуры в реакторе значения удельной поверхности $S_{уд}$ не меняются. При проведении термогравиметрических исследований было установлено значительное присутствие остаточной соли, которое уменьшается с 42,5 до 7,5 % по массе при увеличении температуры спрей-пиролиза в реакторе с 650 до 1150 °С.

В связи с полученными результатами термогравиметрического анализа содержания остаточной соли нитрата никеля и адсорбированной воды, была проведена модернизация установки синтеза полых наноструктурных микросфер, описанная в пункте 2.1.

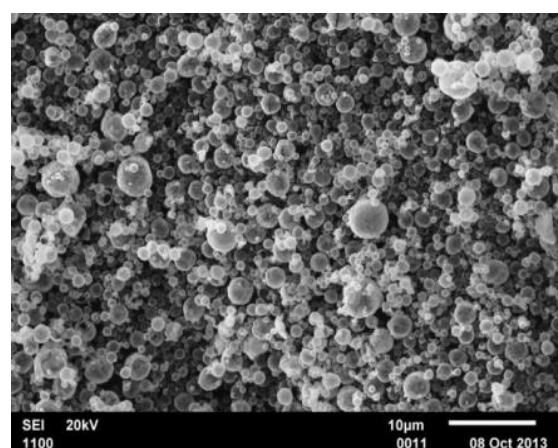
4.2 Дисперсные и морфологические характеристики полых наноструктурных микросфер оксида никеля, полученных из нитрата никеля

Влияние температуры синтеза на морфологические характеристики микросфер оксида никеля, полученных из нитрата никеля

Морфология нанопорошков NiO, полученных из нитрата никеля и ацетата никеля, схожа. Образцы представляют собой порошки, состоящие из микросфер диаметром 0,5-15 мкм. В образцах, полученных при 750 °С, наблюдаются частицы неправильной формы или в виде хлопьев (рисунок 4.5). С повышением температуры пиролиза количество несферических частиц снижается, а при 850 °С образец состоит только из сферических частиц. Подобное различие в морфологии порошков, полученных при температуре ниже 850 °С, можно объяснить наличием остаточной соли.



а)



б)

а) $\text{NiO}^{\text{нит}}_{800}$, б) $\text{NiO}^{\text{нит}}_{1100}$

Рисунок 4.5 – Характерные микрофотографии образцов оксида никеля, полученные методом спрей-пиролиза из нитрата никеля.

Образцы NiO, полученные как из ацетата никеля, так и из нитрата никеля, представляют собой полые наноструктурные микросферы (рисунок 4.6). Стенки микросфер состоят из наночастиц размером 10-50 нм, при этом толщина стенок непостоянная и составляет 60-100 нм. Из микрофотографий видно, что некоторые сферы имеют выраженную огранку.

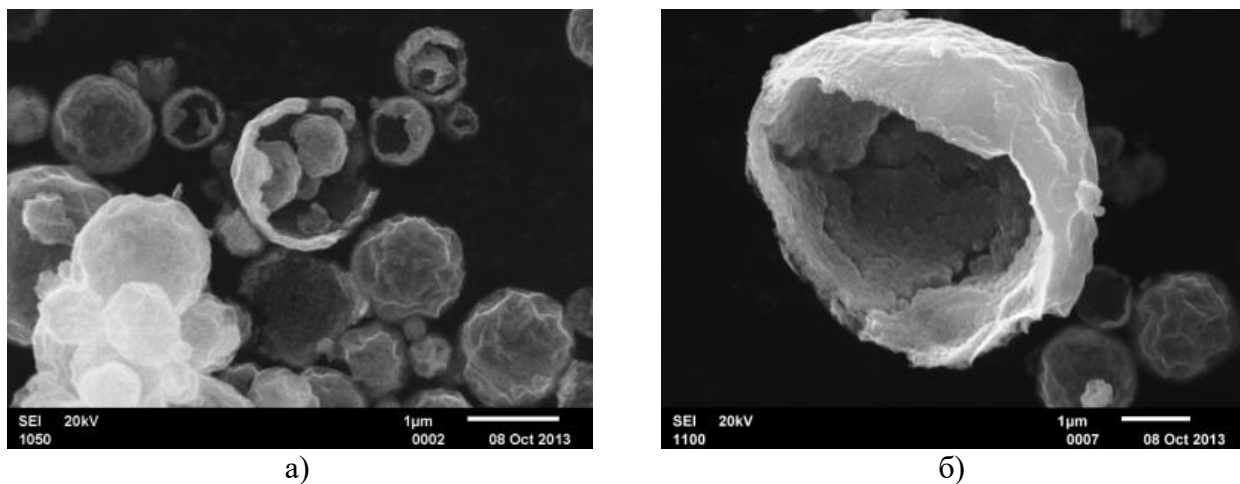
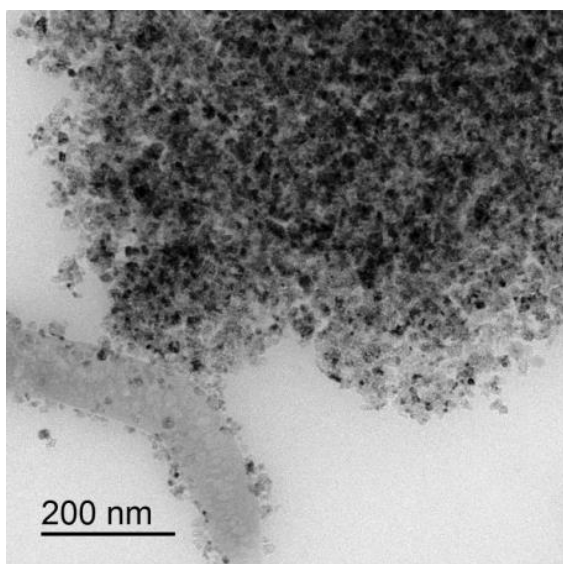
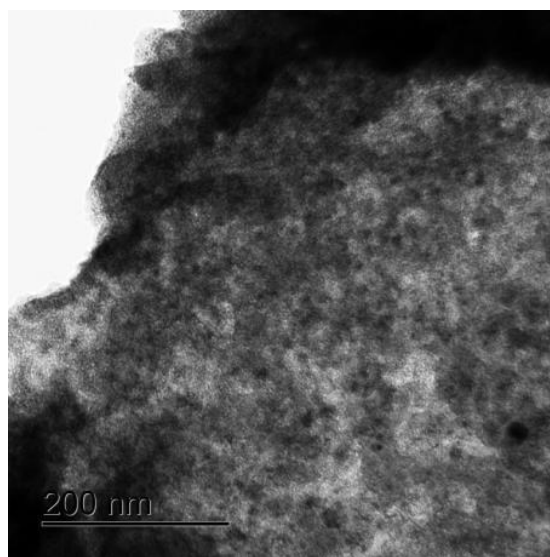


Рисунок 4.6 – СЭМ-микрофотографии полых микросфер NiO, полученных из нитрата никеля.

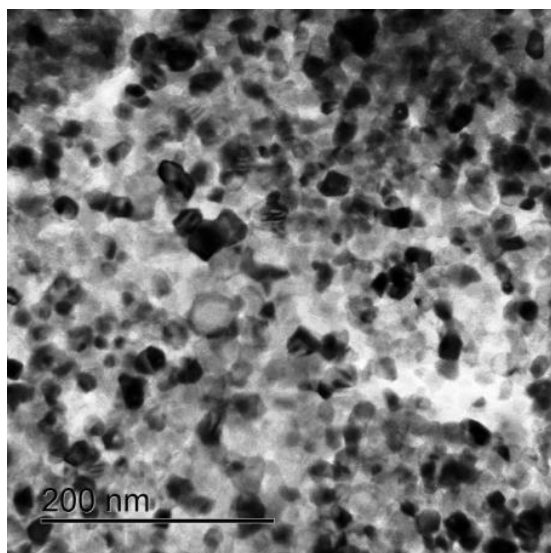
Методом ПЭМ (рисунок 4.7) установлено, что стенки микросфер NiO состоят из наноразмерных частиц. При увеличении температуры пиролиза происходит рост размера частиц, составляющих стенки микросфер, с 10 нм при температуре 750 °С до 50 нм при 1100 °С. Увеличение размера частиц, составляющих стенки микросфер, можно объяснить рекристаллизацией, протекающей в оксидных образцах: рост крупных зерен происходит за счет мелких, что сопровождается уменьшением суммарной граничной энергии. Размер частиц, составляющих стенки микросфер, коррелирует с размером ОКР, рассчитанным по уширению дифракционных линий.



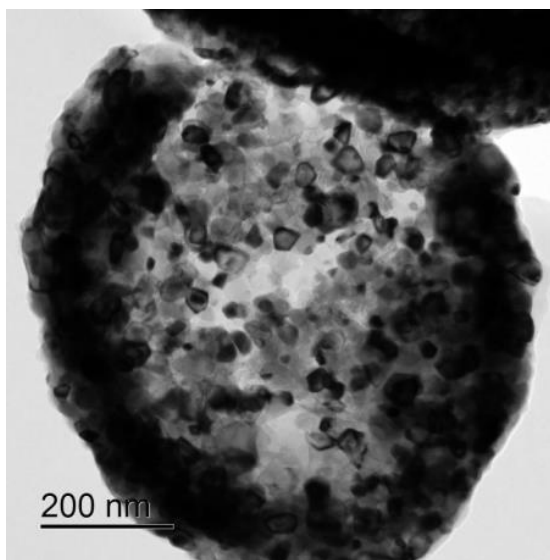
а)



б)



в)

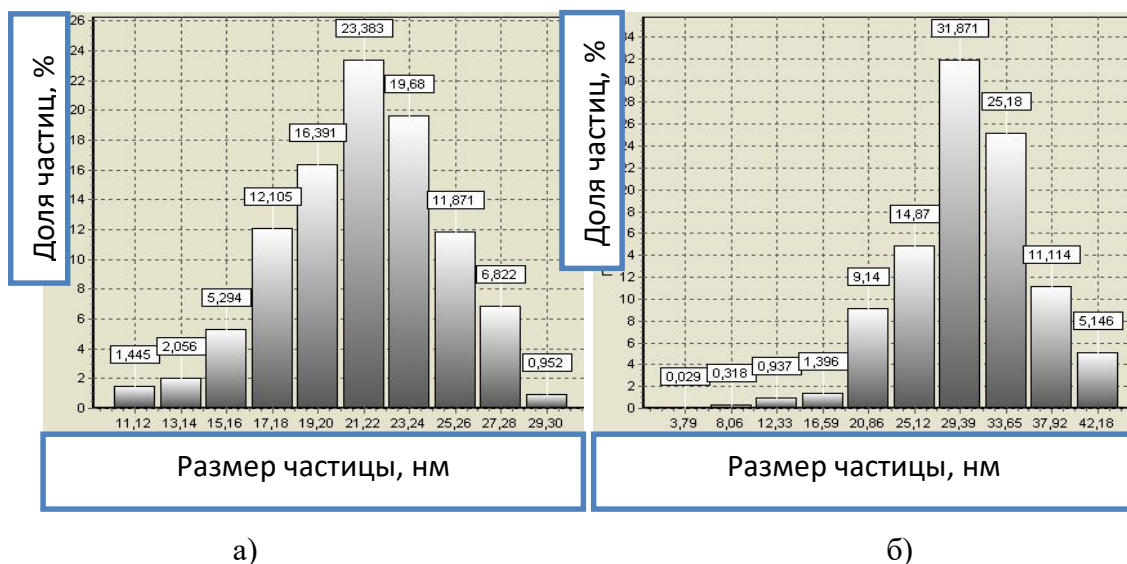


г)

а) $\text{NiO}^{\text{нит}}_{750}$, б) $\text{NiO}^{\text{нит}}_{900}$, в) $\text{NiO}^{\text{нит}}_{950}$, г) $\text{NiO}^{\text{нит}}_{1100}$

Рисунок 4.7 – ПЭМ изображение образцов оксида никеля, полученных методом спрей-пиролиза из нитрата никеля.

Гистограммы распределения по размерам частиц, составляющих стенки микросфер, представлены на рисунке 4.8. Установлено, что средний размер наночастиц оксида никеля, составляющих стенки микросфер, находится в диапазоне 10-50 нм.



а) $\text{NiO}^{\text{нит}}_{950}$, б) $\text{NiO}^{\text{нит}}_{1000}$

Рисунок 4.8 – Гистограммы распределения по размерам наночастиц оксида никеля, составляющих стенки микросфер.

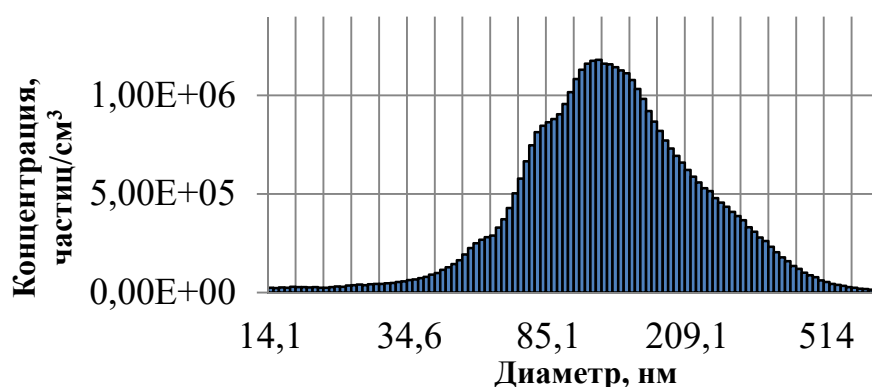
Для сопоставления размеров микросфер с теоретическими значениями проведен расчет распределения по размеру капель аэрозоля, формирующихся под воздействием ультразвукового генератора, а также гранулометрический анализ полученных образцов.

Анализ распределения капель по размерам представлен на рисунке 4.9. Полученные результаты свидетельствуют о наличии бимодального распределения. Один пик в микрометровой области приходится примерно на 2 мкм, при этом концентрация капель достигает порядка $8,5 \cdot 10^4$ частиц/см³. Другой пик наблюдается в нанометровой области и соответствует значению около 150 нм, концентрация частиц составляет $1,2 \cdot 10^6$ частиц/см³. Следует отметить, что пик распределения в нанометровой области можно рассматривать как полимодальный, поскольку на гистограмме распределения различимы несколько слившихся перекрывающихся пиков. Таковую форму распределения можно объяснить особенностями формирования капель аэрозоля при схлопывании кавитационных пузырьков, образовавшихся в растворе нитрата никеля в результате ультразвукового воздействия.

Далее проводился анализ гранулометрического состава порошка полых микросфер оксида никеля, полученного методом спрей-пиролиза из нитрата никеля. Характерная гистограмма распределения по размерам представлена на рисунке 4.10.



а)



б)

а) микронный, б) нанометровый

Рисунок 4.9 – Распределение капель по размерам в диапазонах.

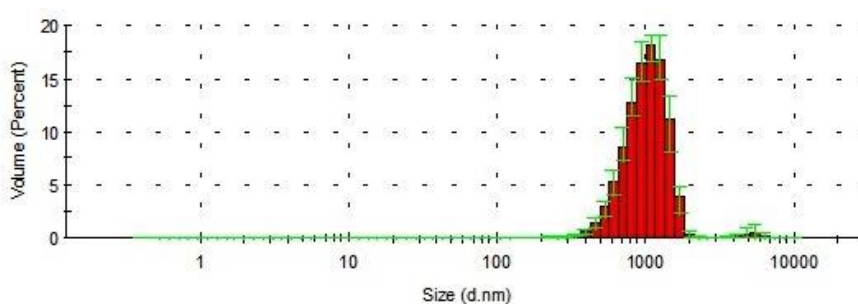


Рисунок 4.10 – Характерная гистограмма гранулометрического состава полых наноструктурных микросфер оксида никеля, синтезированных из раствора нитрата никеля.

Установлено, что в образцах микросфер оксида никеля, полученных при 750, 900, 950 и 1100 °С, наблюдается полимодальное распределение частиц по размерам. В образцах, полученных при температурах 750 и 900 °С, наблюдаются пики в наноразмерной области в интервале 300-500 нм и 80-200 нм соответственно. Полимодальное распределение может быть связано с наличием разрушенных микросфер. В образцах, синтезированных при 950 и

1100 °С, пиков распределения в нанометровой области не обнаружено. Распределение находится в интервале 300-2000 нм, а пик приходится на значение 1 мкм.

Полученные результаты распределения микросфер хорошо согласуются с результатами распределения капель по размерам, т. е. в ходе синтеза изменения диаметра капель практически не происходит.

Данные гранулометрического состава микросфер NiO, полученные методом динамического рассеяния света, представлены на рисунке 4.11 Распределение микросфер мономодальное и находится в интервале 0,5-7 мкм с максимумом распределения в области 2 мкм.

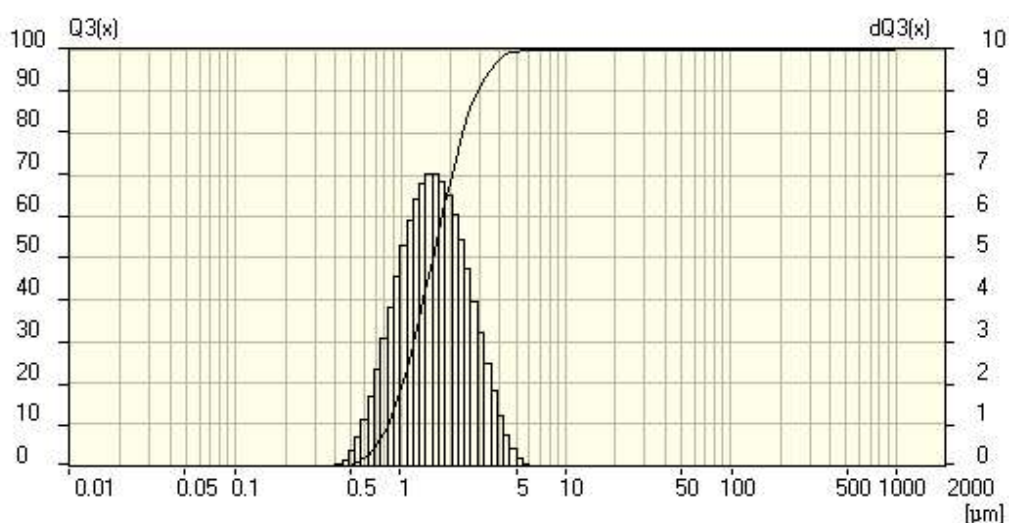


Рисунок 4.11 – Характерные гистограммы гранулометрического состава полых наноструктурных микросфер оксида никеля, синтезированных из нитрата никеля.

Гистограммы, полученные как методом статического, так и динамического рассеяния, идентичны. Различия (границы гистограммы распределения и максимум распределения), присутствующие на гистограммах, можно объяснить незначительным отличием в методиках проведения экспериментов. В случае статического рассеяния приготовленная суспензия постепенно оседает, а при динамическом рассеянии образец постоянно перемешивается и обрабатывается, за счет чего происходит переход от полимодального к мономодальному распределению.

Различия в среднем размере капель и микросфер можно объяснить тем, что в процессе спрей-пиролиза аэрозоль затягивается в печь потоком воздуха, создаваемым насосом, и увлекает за собой капли более крупного диаметра. В случае анализа зависимости распределения капель по размерам отсутствовала возможность создать схожие условия, в

связи с чем наблюдается смещение максимума распределения микросфер в сторону больших размеров, по сравнению с каплями. Таким образом, изменение температуры в реакторе позволяет регулировать максимум распределения микросфер по размерам.

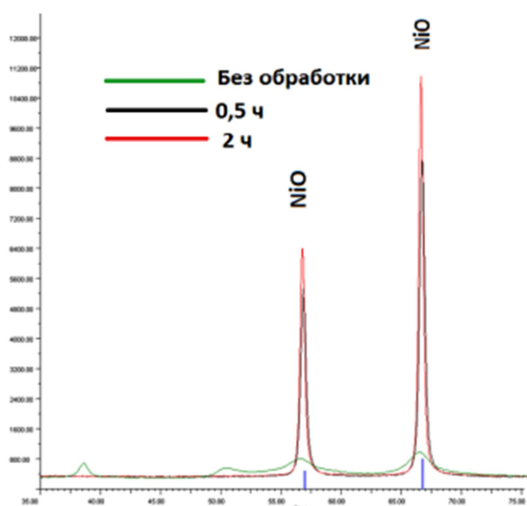
Рентгенофазовый анализ образцов оксида никеля, полученных из нитрата никеля, показал (рисунок 4.12), что все образцы представляют собой фазу оксида никеля. Следует отметить, что на образцах, не прошедших термическую обработку, все пики на рентгенограммах сильно размыты, что может быть связано с высокой дисперсностью частиц, составляющих стенки микросфер, а также с возможным присутствием остаточной соли нитрата никеля. На рентгенограммах образцов, полученных при температуре ниже 900 °С, наблюдаются следы остаточной соли нитрата никеля. На образцах, полученных при температуре выше 900 °С, следы остаточной соли отсутствуют. После проведения термической обработки у всех образцов отсутствуют следы остаточной соли. При увеличении времени термической обработки происходит значительное увеличение пиков интенсивности, соответствующих фазе оксида никеля.

Рентгеноструктурный анализ образцов позволил определить, что уширение линий на рентгенограммах определяется дисперсностью частиц, составляющих стенки полых микросфер оксида никеля, так как значение микродеформаций, определенных методами аппроксимации и Фурье-анализа, соответствовало значению на уровне 1 %.

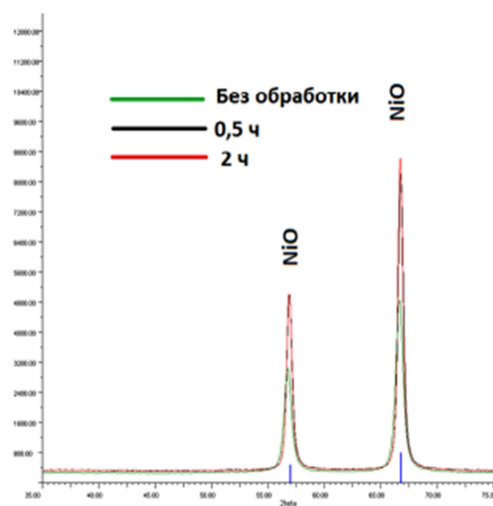
Размеры ОКР микросфер оксида никеля, рассчитанные по уравнению Селякова-Шеррера, представлены в таблице 4.4. При увеличении температуры пиролиза происходит рост размеров ОКР с 6 до 27 нм. При проведении термической обработки в течение получаса происходит увеличение размеров ОКР до 40-60 нм. Двухчасовая обработка вызывает незначительный рост размера ОКР до 50-70 нм. Следует отметить, что размер ОКР заметнее увеличился в образцах с большим содержанием остаточной соли. Это можно объяснить ростом кристаллов за счет разложения остаточной соли и образованием оксида никеля[126, 127].

Таблица 4.4 – Средний размер ОКР образцов оксида никеля, полученных из нитрата никеля

$t_{\text{обработки}}, \text{ч}$	Температура пиролиза, °С							
	750	800	850	900	950	1000	1050	1100
Без обработки	6	6	7	7	20	23	26	27
0,5 ч	55	50	62	57	59	53	38	47
2 ч	66	75	77	78	63	55	50	64



а)



б)

а) $\text{NiO}_{750}^{\text{нит}}$, $\text{NiO}_{750}^{\text{нит}}$ $\Pi_{0,5}^{700}$, $\text{NiO}_{750}^{\text{нит}}$ Π_2^{700} , б) $\text{NiO}_{1000}^{\text{нит}}$, $\text{NiO}_{1000}^{\text{нит}}$, $\Pi_{0,5}^{700}$, $\text{NiO}_{1000}^{\text{нит}}$, Π_2^{700}

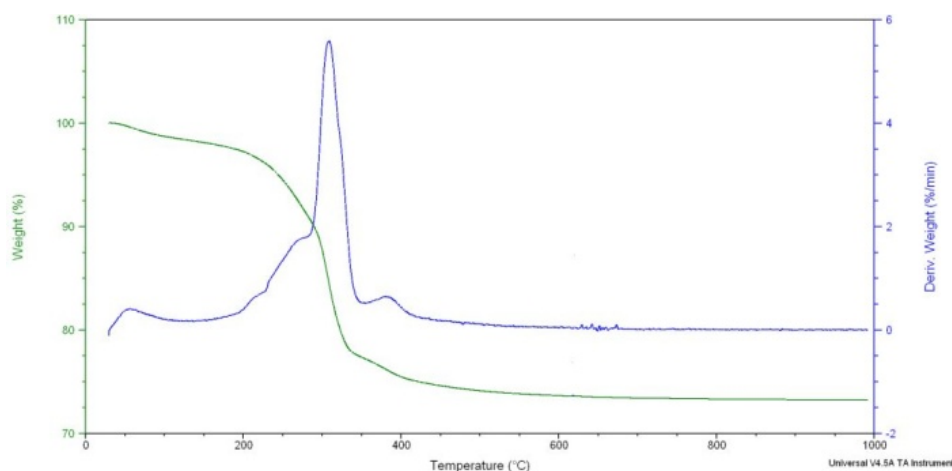
Рисунок 4.12 – Рентгенофазовый анализ образцов NiO, полученных из нитрата никеля.

В таблице 4.5 представлен анализ параметров решетки полученных микросфер оксида никеля, синтезированных методом спрей-пиролиза из растворов нитрата никеля, откуда следует, что при увеличении температуры пиролиза происходит уменьшение параметра решетки с 4,1741 до 4,1662 Å, причем эти значения для всех образцов меньше табличного значения $a=4,1767$ Å. Этот факт, вероятно, можно объяснить значительным вкладом энергии поверхности в энергию системы[128].

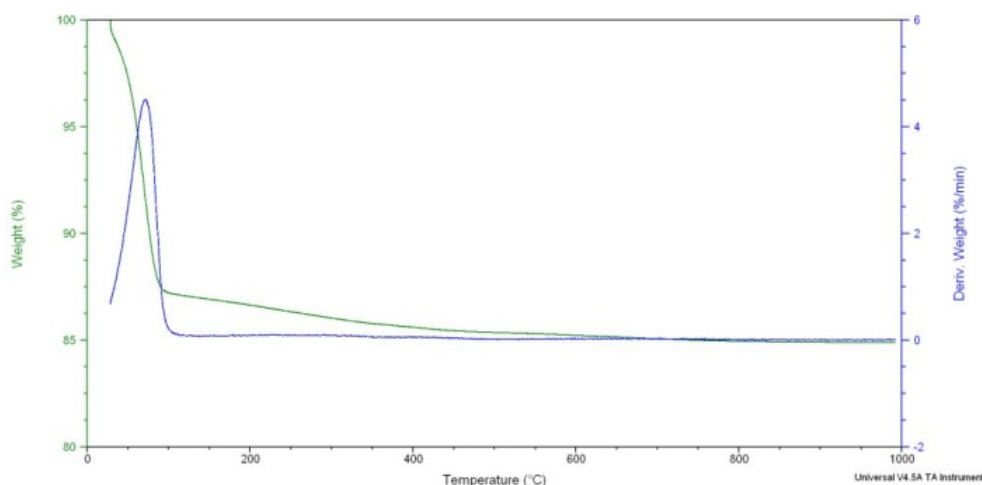
Таблица 4.5 – Результат расчета параметра решетки для образцов оксида никеля

Температура пиролиза, °С	750	800	850	900	950	1000	1050	1100
Параметр решетки, Å	4,1741	4,1725	4,1711	4,1707	4,1691	4,1683	4,1668	4,1662

Для оценки количества потери массы полученными образцами проведены термогравиметрические эксперименты. На рисунке 4.13 представлены характерные термограммы образцов оксида никеля, полученных из нитрата никеля. Анализ результатов термогравиметрических исследований позволил установить, что в интервале температур 20-200 °С происходит удаление адсорбированной влаги, в интервале температур 350-400 °С происходит процесс разложения остаточной соли нитрата никеля в соответствии с уравнениями (4.3) и (4.4), что показано на кривых изменения массы и скорости изменения массы:



а)



б)

а) $\text{NiO}^{\text{нит}}_{900}$, б) $\text{NiO}^{\text{нит}}_{1000}$;

зеленая кривая – потеря массы, синяя кривая – производная потеря массы по времени

Рисунок 4.13 – Термогравиметрические кривые дегидратации и разложения образцов оксида никеля, полученных из раствора нитрата никеля.

В таблице 4.6 представлены общая потеря массы, содержание адсорбированной влаги и содержание остаточной соли в образцах оксида никеля, полученных из нитрата никеля.

Пики, соответствующие разложению нитрата никеля, наблюдаются только на образцах, полученных при синтезе при температуре ниже 950 °С. Содержание соли уменьшается с 22 % по массе при температуре 750 °С до 0 % по массе при 950 °С. В образце, полученном при 900 °С, содержание остаточной соли составляет 15 % по массе, а при

дальнейшем повышении температуры происходит его резкое сокращение – при 950 °С оно падает до 0 % по массе. При температуре синтеза выше 950 °С пики, соответствующие разложению остаточной соли, на термограммах отсутствуют.

Таблица 4.6 – Результаты термогравиметрического анализа микросфер NiO, полученных из растворов нитрата никеля

Термогравиметрический параметр, % по массе	Температура синтеза образцов, °С							
	750	800	850	900	950	1000	1050	1100
Количество влаги,	13	8	5	10	15	12	10	7
Содержание остаточной соли	22	22	20	15	0	0	0	0
Суммарная потеря массы	35	30	25	25	15	12	10	7

В интервале температур синтеза 750-1100 °С общая потеря массы в образцах уменьшается с 35 до 7 %. В свою очередь, содержание воды в полученных образцах находится на одном и том же уровне и колеблется в интервале от 5 до 13 % по массе вне зависимости от температуры синтеза.

Следует отметить, что в силу морфологических особенностей дегидратация образцов продолжается при температурах выше 200 °С вплоть до 600 °С, при этом количество удаляемой влаги в данном интервале незначительно и составляет 1-2 % по массе.

Для образцов, полученных в интервале температур 750-900 °С, определение $S_{уд}$ (таблица 4.7) не представляется возможным из-за значительного (22-15 % по массе) содержания остаточной соли $Ni(NO_3)_2$. При дальнейшем возрастании температуры синтеза образцов от 950 до 1100 °С значение $S_{уд}$ уменьшается с 25 до 14 м²/г, а средний размер частиц увеличивается с 36 до 64 нм.

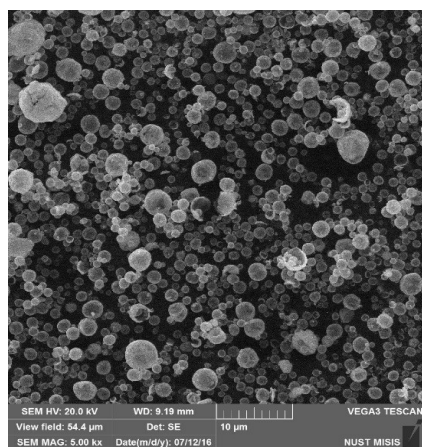
Таблица 4.7 – Значение удельной поверхности и среднего размера частиц образцов оксида никеля, синтезированных из нитрата никеля

Характеристика	Температура синтеза T , °С							
	750	800	850	900	950	1000	1050	1100
Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г	30	11	24	22	25	19	15	14
Средний размер частиц D_{cp} , нм	—	—	—	—	36	48	59	64

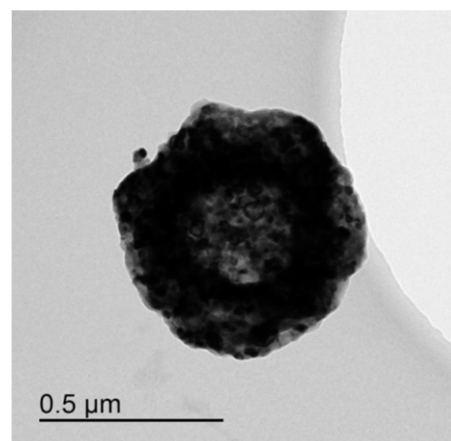
Влияние концентрации исходного раствора соли нитрата никеля на морфологию и дисперсность микросфер оксида никеля

Проведенные ранее исследования позволили установить оптимальную температуру синтеза полых наноструктурных микросфер оксида никеля. Серия образцов NiO

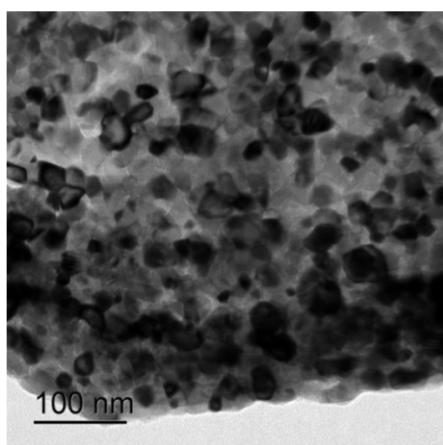
синтезировалась из растворов с диапазоном концентраций 5-25 % по массе при 1000 °С, данная температура была выбрана по результатам ранее изложенных исследований.



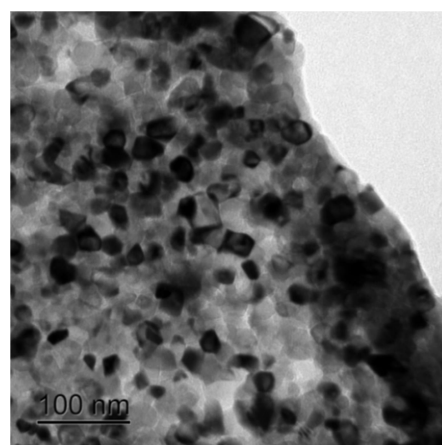
а)



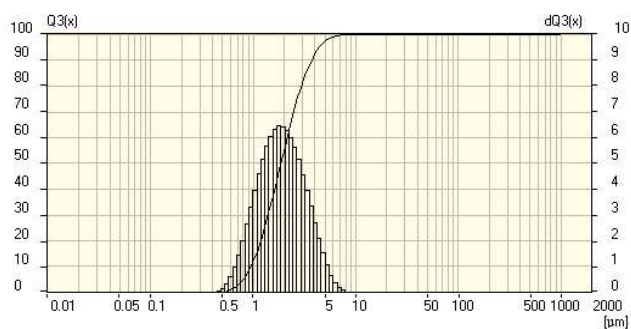
б)



в)



г)



д)

а) – СЭМ; б), в), г) – ПЭМ, д) – гистограмма распределения по размерам полых наноструктурных микросфер оксида никеля

Рисунок 4.14 – Характерные микрофотографии.

Анализ морфологии и гранулометрического состава позволил установить, что все микросферы, полученные из нитрата никеля разной концентрации, обладают схожей

морфологией: все они состоят из наноструктурных полых микросфер. На рисунке 4.14 представлены характерные микрофотографии образцов, полученных с использованием СЭМ и ПЭМ методов. Повышение концентрации исходного раствора соли в диапазоне 5-25 % приводит к увеличению толщины стенок микросфер с примерно со 100 до 250 нм, стенки, в свою очередь, состоят из частиц размером порядка 10-50 нм.

Распределение микросфер находится в интервале 0,5-15 мкм, что согласуется с данными гранулометрического анализа, проведенного методом лазерной дифракции. Повышение концентрации исходного раствора нитрата никеля не оказывает влияния на гранулометрический состав получаемых полых микросфер. Характерная гистограмма распределения микросфер по размерам приведена на рисунке 4.14 д.

По данным рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов во всех образцах наблюдается присутствие только одной фазы – фазы оксида никеля (рисунок 4.15).

Анализ среднего размера ОКР позволил установить, что при увеличении концентрации исходного раствора соли нитрата никеля с 5 до 25 % по массе происходит незначительное увеличение среднего размера ОКР с 3 до 7 нм. Результаты представлены в таблице 4.8.

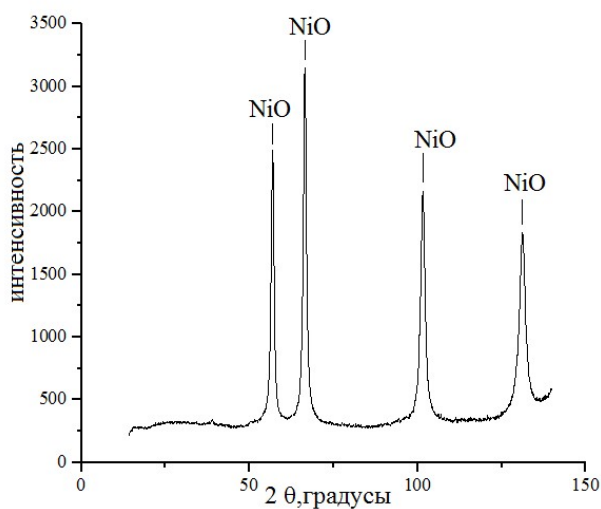


Рисунок 4.15 – Характерная рентгенограмма образца оксида никеля, полученного методом спрей-пиролиза из нитрата никеля.

Таблица 4.8 – Средний размер ОКР микросфер NiO, полученных методом спрей-пиролиза из нитрата никеля

Средний размер ОКР, нм для микросфер NiO, полученных из разных концентраций, % нитрата никеля				
NiO ^{нит} ₅	NiO ^{нит} ₁₀	NiO ^{нит} ₁₅	NiO ^{нит} ₂₀	NiO ^{нит} ₂₅
3	6	6	6	7

Результаты термогравиметрических исследований представлены в таблице 4.9, откуда следует, что в микросферах NiO, полученных из растворов с концентрациями 5-25 %, наблюдается суммарное увеличение содержания адсорбированной влаги и остаточной соли, и происходит увеличение общей потери массы от 7 до 17 %. В образцах, полученных из растворов с концентрациями 5-15 %, остаточная соль нитрата никеля в образцах отсутствует. При увеличении концентрации до 20-25 % по массе наблюдается содержание остаточной соли в количестве 3-5 % соответственно. Содержание адсорбированной влаги в образцах при увеличении концентрации исходного раствора от 5 до 25 % по массе увеличивается в интервале 7-12 % по массе.

Таблица 4.9 – Результаты термогравиметрического анализа полых микросфер оксида никеля, полученных из растворов нитрата никеля разных концентраций

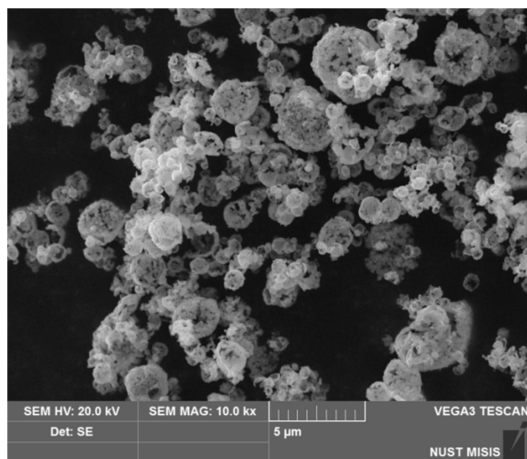
Термогравиметрический параметр	Образец				
	NiO ^{нит} ₅	NiO ^{нит} ₁₀	NiO ^{нит} ₁₅	NiO ^{нит} ₂₀	NiO ^{нит} ₂₅
Количество влаги, % по массе	7	9	8	9	12
Содержание остаточной соли, % по массе	0	0	0	3	5
Суммарная потеря массы, %	7	9	8	12	17

Морфологические характеристики полых наноструктурных микросфер оксида никеля, полученных методом спрей-пиролиза из раствора соли нитрата никеля разной концентрации

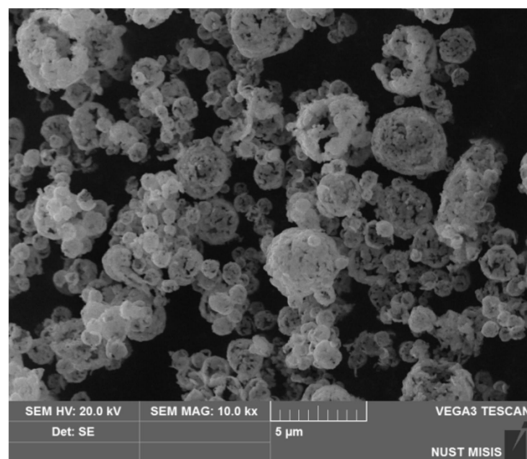
Восстановление образцов оксида никеля проводилось водородом при температуре 250 °С, которая была выбрана по результатам термогравиметрических исследований.

Морфология восстановленных микросфер несколько отличается от морфологии полых оксидных микросфер. В ходе процесса восстановления происходит спекание частиц, составляющих стенки полых микросфер оксида никеля, в результате чего наблюдается увеличение их размера. Средний размер частиц составляет 50-70 нм. При этом диаметр микросфер в ходе восстановления не меняется. В результате спекания на поверхности микросфер также образуются поры, что хорошо видно на микрофотографиях (рисунок 4.16).

Анализ гранулометрического состава образцов металла показал результаты, аналогичные полученным для оксидных микросфер. Следует отметить, что в некоторых образцах формируется полимодальное распределение микросфер по размерам, что может быть связано с возможным процессом припекания микросфер.



а)



б)

Рисунок 4.16 – Характерные микрофотографии образцов после металлизации.

Рентгенофазовый анализ металлизированных микросфер показал наличие только одной фазы металлического никеля (рисунок 4.17).

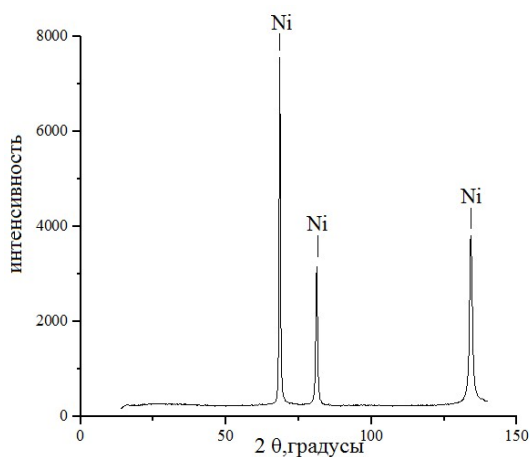


Рисунок 4.17 – Характерная рентгенограмма металлизированных полых наноструктурных микросфер никеля.

Результаты анализа ОКР представлены в таблице 4.10. В ходе процесса металлизации в водороде происходит увеличение среднего размера до 35-43 нм для металлизированных микросфер по сравнению с оксидными – 3-7 нм. Необходимо отметить, что при уменьшении

концентрации исходного раствора происходит наибольшее увеличение размера ОКР, что, вероятно, связано с наиболее высокой дисперсностью, приводящей к повышению диффузионной активности в процессе металлизации.

Таблица 4.10 – Значение среднего размера ОКР микросфер Ni, полученных из разных концентраций нитрата никеля

Концентрация, %	Ni 5	Ni 10	Ni 15	Ni 20	Ni 25
Средний размер ОКР, нм	35	38	40	42	43

4.3 Влияние параметров формирования полых наноструктурных микросфер оксида никеля, полученных по глицин-нитратной технологии, на их физико-химические характеристики

По литературным данным[132-135] разложение безводного нитрата никеля происходит при температурах выше 500 °С. Однако, как показано в работе[136], термическое разложение кристаллогидрата происходит ступенчато при более низких температурах (300 °С). В режиме линейного нагрева разложение происходит в 4 этапа. На первом при 55 °С происходит отделение одной молекулы H₂O, затем на втором этапе при 100 °С отщепляются еще две молекулы воды. По достижении температуры 185 °С происходит отделение еще 3 молекул H₂O. Процесс разложения безводной соли Ni(NO₃)₂ начинается при 305 °С.

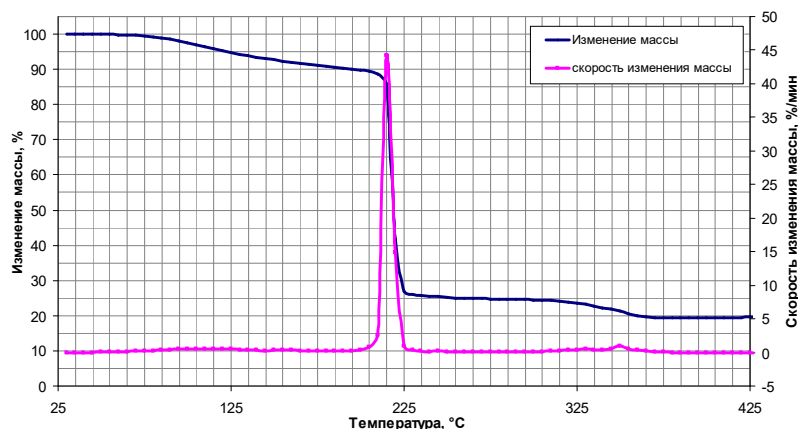
По литературным данным[137, 138] разложение глицина на воздухе, как правило, начинается при 250 °С и протекает в 3 этапа в интервале температур 250-400 °С. В свою очередь, начало реакции взаимодействия глицина с нитратом никеля инициируется при 200-215 °С и не зависит от соотношения количества восстановителя и окислителя[139].

На рисунке 4.18 представлены результаты термогравиметрического анализа смеси глицина и нитрата никеля при соотношении 1:1.

На кривой скорости изменения массы образца отчетливо видны два пика: первый пик соответствует взаимодействию глицина и нитрата никеля по реакции (2.4), второй пик связан, вероятно, с разложением непрореагировавших остатков глицина или нитрата никеля, так как и глицин, и нитрат никеля могут разлагаться при данной температуре. Значительная потеря около 70 % массы образца происходит за счет образования газообразных продуктов.

Морфологические особенности микросфер, синтезированных по комбинированной глицин-нитратной методике с использованием спрей-пиролиза, представлены на рисунке

4.19. В качестве образцов сравнения выступали: образец, полученный по классической глицин-нитратной технологии при соотношении $\varphi=1$ (отношение глицина к нитрату никеля) и образец, полученный из 10 % по массе раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ методом спрей-пиролиза.



Синяя линия – потеря массы, розовая линия – скорость потери массы

Рисунок 4.18 – Результаты термогравиметрического анализа нитрата с глицином при нагреве в атмосфере воздуха со скоростью 15 °C/мин.

Морфология образца, полученного по классической глицин-нитратной технологии, представляет собой некий агломерат, по форме напоминающий губку. Высокопористую структуру (см. рисунок 4.19 а, б), формирующуюся в образце сравнения, полученном глицин-нитратным методом, можно объяснить большим количеством газообразных продуктов (CO_2 , H_2O и N_2), выделяющихся в процессе взаимодействия глицина с нитратом никеля.

Морфология образцов оксида никеля, полученных по комбинированной методике, сочетающей в себе взаимодействие глицина и нитрата никеля и технику спрей-пиролиза, схожа с морфологией образцов, полученных методом спрей-пиролиза из ацетата и нитрата никеля. Порошок представляет собой микросферы, однако их размер несколько больше (0,5-30 мкм) по сравнению с образцами, полученными из ацетата и нитрата никеля (0,5-15 мкм), и микросферы являются не полыми, а цельными. Внутренний объем микросферы занят вспененным материалом, аналогично оксиду никеля, полученному по классическому глицин-нитратному методу. Наблюдаемое изменение морфологии образцов, по-видимому, можно объяснить взаимодействием реагентов в процессе спрей-пиролиза. Возрастание концентрации глицина (увеличение φ с 0,2 до 1) в исходной смеси приводит к возрастанию скорости горения нитрата никеля и количества выделяющихся в процессе взаимодействия газообразных продуктов реакции, что, в свою очередь, приводит к увеличению диаметра

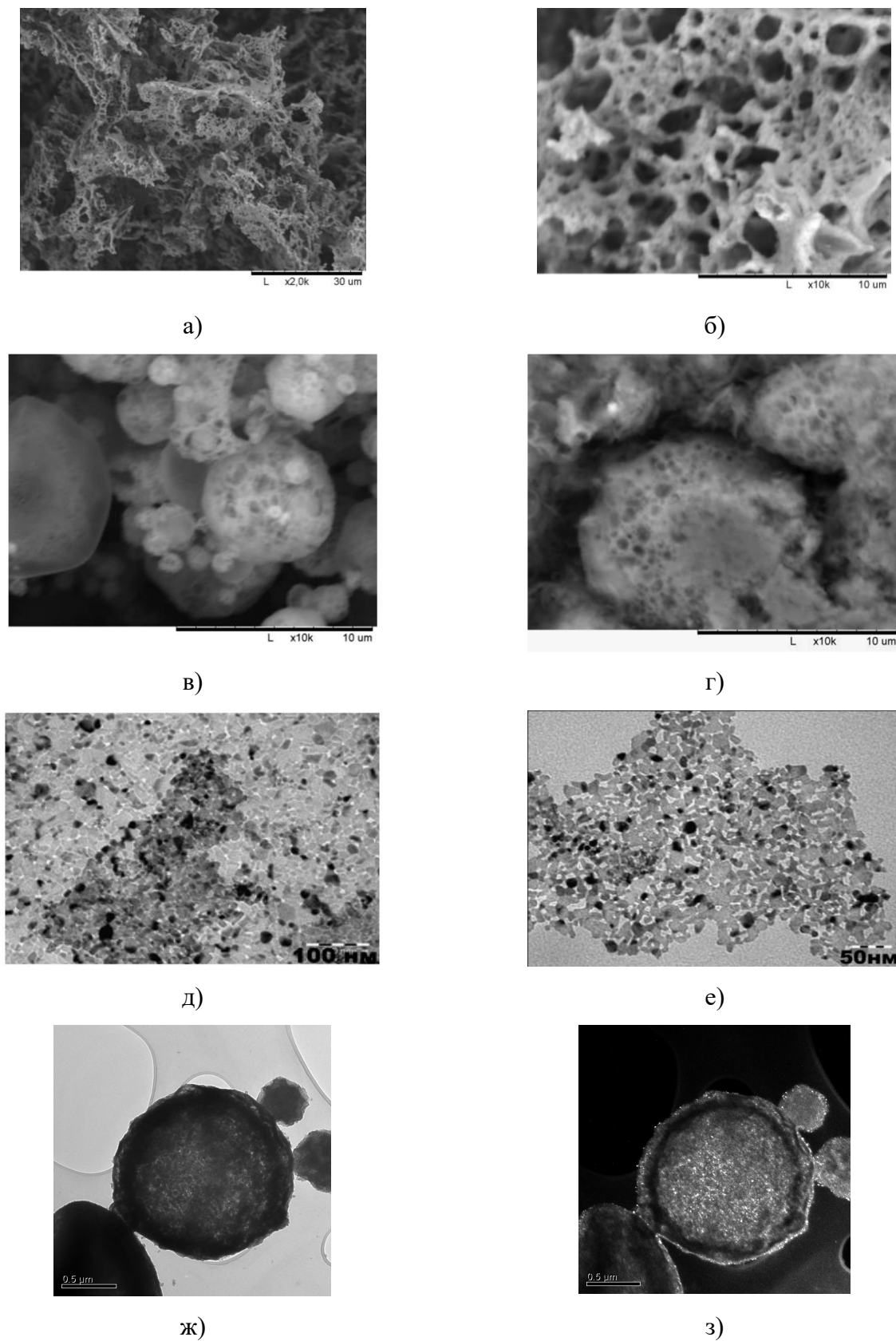
микросфер и их отклонению от сферической формы. При дальнейшем увеличении концентрации глицина происходит возвращение получаемого материала к сферической форме, что согласуется с литературными данными[140]. Подобную зависимость изменения морфологии образцов можно объяснить тем, что при стехиометрическом соотношении исходных веществ процесс протекает наиболее полно.

Характерным морфологическим отличием сочетания метода спрей-пиролиза с использованием глицин-нитратного метода от синтеза микросфер NiO без использования глицина является морфология получаемых микросфер – они цельные и имеют высокопористую структуру, формирующуюся в ходе взаимодействия глицина с нитратным остатком (см. рисунок 4.19 а, б, в и г).

На рисунке 4.19 д, е представлены ПЭМ-микрофотографии образца оксида никеля, полученного комбинированием глицин-нитратного метода и метода спрей-пиролиза, при $\phi=1$. На микрофотографиях видны фрагменты вспененного материала, составляющего микросферы. Следует отметить присутствие наноразмерных пор в составе этих фрагментов, состоящих из наноразмерных частиц размером 10-20 нм.

На рисунке 4.19 ж, з представлены ПЭМ-микрофотографии образца NiO, полученного методом спрей-пиролиза без использования глицина. Полученные микросферы, как было показано ранее, являются полыми, о чем свидетельствует разность контраста в центре микросферы (светлее) и по ее краям (темнее), как в светлопольном, так и в темнопольном изображениях. Разность контраста объясняется тем, что электронный пучок при прохождении через центр микросферы поглощается меньше, чем по ее краям. На микрофотографиях также отчетливо видно, что стенки микросферы состоят из наночастиц размером 20-30 нм, а их толщина составляет примерно 100 ± 20 нм.

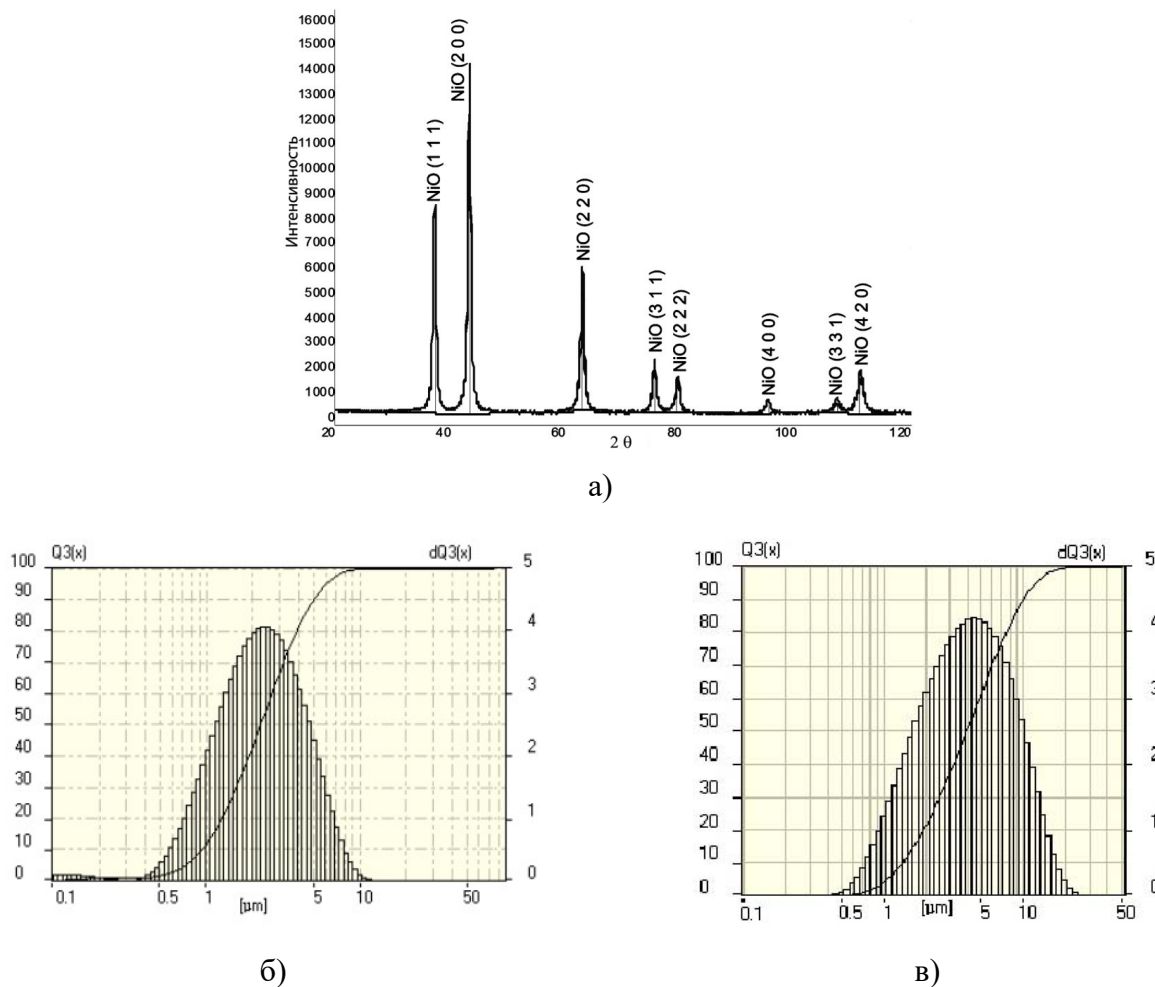
По результатам рентгенофазового анализа микросферы NiO, полученные комбинированием глицин-нитратного метода и метода спрей-пиролиза, являются рентгеноаморфными. Это, по-видимому, можно объяснить как присутствием аморфного углерода, который может являться продуктом разложения глицина, так и высокой дисперсностью получаемого NiO.



а), б) СЭМ глицин-нитратная методика, в), г) – СЭМ, д), е) ПЭМ комбинирование глицин-нитратной методики и метода спрей-пиролиза, ж), з) ПЭМ микросфер NiO, полученных методом спрей-пиролиза

Рисунок 4.19 – Морфология образцов NiO.

Для повышения кристалличности с целью проведения фазового анализа образцы были дополнительно термически обработаны: производился нагрев до температуры 600 °С в атмосфере воздуха в муфельной печи без выдержки. Характерная рентгенограмма образцов представлена на рисунке 4.20 а. После проведения термической обработки образец представляет собой фазу NiO, при этом размер ОКР составляет 10 нм, а период решетки – 4,1758 Å, что несколько меньше, чем табличное значение для массивного образца (4,1767 Å), как и в случае образцов оксида никеля, полученных из ацетата и нитрата никеля.



а) рентгенофазовый анализ, б) granulометрический состав образца сравнения,
в) granulометрический состав образца при $\varphi=1$

Рисунок 4.20 – Характеристики образцов NiO, полученных комбинированием глицин-нитратного метода и спрей-пиролиза.

Результаты исследования влияния методики синтеза на granulометрический состав образцов, полученных методом спрей-пиролиза без использования глицина, и образца, полученного комбинированием глицин-нитратной методики и метода спрей-пиролиза при

соотношении глицина к нитрату $\phi=1$, показывают, что морфология этого образца наиболее сильно отличается от морфологии образцов, полученных методом спрей-пиролиза без использования глицина, как представлено на рисунке 4.20 б, в.

Гранулометрический состав микросфер NiO, полученных комбинированием глицин-нитратного метода и метода спрей-пиролиза, лежит в более широком интервале значений 0,5-30 мкм по сравнению с образцами, полученными без использования глицина, в котором интервал диаметров составляет 0,5-15 мкм. При этом медиана объемного распределения образцов увеличивается с 2,5 мкм (для образца сравнения) до 5 мкм. Данные результаты хорошо согласуются с результатами СЭМ-анализа. Наблюдающееся изменение морфологии, вероятно, связано с большим количеством газообразных продуктов, выделяющихся в результате взаимодействия глицина и нитрата никеля.

Анализ величин $S_{y\phi}$ микросфер NiO, полученных комбинированием глицин-нитратного метода и метода спрей-пиролиза (таблица 4.11), позволили установить, что при увеличении концентрации глицина в исходной смеси в интервале значений ϕ от 0 до 1,6 происходит увеличение значения $S_{y\phi}$ с 36 м²/г при $\phi=0$ до 184 м²/г при стехиометрическом соотношении компонентов $\phi=1$, при дальнейшем увеличении концентрации глицина до $\phi=1,6$ наблюдается уменьшение $S_{y\phi}$ до значений 38 м²/г. Подобный характер изменения $S_{y\phi}$ можно объяснить тем, что при соотношении окислителя к восстановителю $\phi=1$ происходит наиболее полное протекание реакции взаимодействия глицина с нитратом никеля, в результате чего в наибольшей степени происходит вспенивание продукта за счет газов, образующихся в ходе реакции.

Таблица 4.11 – Результаты $S_{y\phi}$ и D_{cp} микросфер NiO, полученных комбинированием глицин-нитратного метода и метода спрей-пиролиза

Образец	$S_{y\phi}$, м ² /г	D_{cp} , нм
$\phi=0$	36	24
$\phi=0,2$	38	23
$\phi=0,5$	42	21
$\phi=1$	184	5
$\phi=1,6$	38	23

4.4 Выводы по четвертой главе

Экспериментальные результаты исследования физико-химических характеристик образцов NiO, синтезированных методом спрей-пиролиза из ацетата и нитрата никеля, а также комбинированием глицин-нитратной технологии и спрей-пиролиза, показали хорошую сходимость с предложенной ранее моделью формирования полых наноструктурных микросфер в процессе синтеза методом спрей-пиролиза: средний размер микросфер, синтезированных методом спрей-пиролиза как из ацетата и нитрата никеля, так и синтезированных комбинированием глицин-нитратного метода и методом спрей-пиролиза, совпадает с рассчитанным средним диаметром микросфер по предложенной модели и находится в интервале 0,5-17 мкм с максимумом распределения 3-5 мкм.

Толщина стенок полученных микросфер также находится в интервале, рассчитанном по предложенной модели, и зависит от концентрации исходного раствора соли: при увеличении концентрации исходного раствора соли нитрата никеля в интервале 5-25 % по массе происходит увеличение толщины стенки микросфер примерно от 100 до 250 нм.

Таким образом, установлено, что использование глицина в качестве диспергирующей добавки позволяет влиять на морфологию микросфер NiO за счет протекания реакции глицина с нитратом никеля, в результате которой образуется большое количество газообразных продуктов реакции, которые приводят к вспениванию конечного продукта, в результате чего он представляет собой пористые цельные микросферы оксида никеля с высокоразвитой поверхностью 184 м²/г, и к уширению распределения микросфер NiO по размерам.

В таблице 4.12 представлены сравнительные характеристики микросфер оксида никеля, полученных методом спрей-пиролиза из растворов ацетата и нитрата никеля.

Таблица 4.12 – Характеристики образцов микросфер NiO, полученных методом спрей-пиролиза

Прекурсор	Ni(CH ₃ COO) ₂ /Ni(NO ₃) ₂			
<i>T</i> _{синтеза} , °C	750	850	950	1050
<i>S</i> _{уд} , м ² /г	93/30	84/24	66/25	60/15
<i>d</i> _{ср} , нм	7/30	10/35	13/35	14/59
<i>d</i> _{ОКР} , нм	7/6	7/7	7/20	7/26
<i>d</i> _{сфер} , мкм	0,5-7/0,5-7			
Содержание Н ₂ О, % по массе	2,5/13	5/5	2/15	1,5/10
Содержание остаточной соли, % по массе	42,5/22	37/20	18,5/0	7/0
<i>Δt</i> , % по массе	45/35	42/25	20,5/15	8,5/10

Сравнение характеристик оксидных микросфер, полученных методом спрей-пиролиза, показывает, что их средние диаметры одинаковы при использовании в качестве исходных реактивов как ацетата ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), так и нитрата никеля ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$). Использование в качестве прекурсора ацетата никеля при одинаковых температурах процесса позволяет получать микросферы, стенки которых состоят из наноразмерных частиц, в 3-4 раза более дисперсных по сравнению с полученными из нитрата никеля.

Аналогичное поведение наблюдается и для ОКР образцов. Так размер ОКР образцов, полученных при температуре ниже 950°C , одинаков и составляет примерно 7 нм. Однако при температурах синтеза выше 950°C значение размеров ОКР частиц NiO , полученных из нитрата никеля (26 нм), превышает значение ОКР NiO , полученных из ацетата никеля (7 нм). Этот факт можно объяснить различием в условиях синтеза образцов, описанных в пункте 2.1. При увеличении рабочей длины реактора происходит более полное разложение соли в процессе спрей-пиролиза, что отображено в таблице 4.12.

Наличие содержания остаточной соли в образцах имеет как отрицательные (примесь), так и положительные стороны: варьированием температуры пиролиза и режима последующей термической обработки можно влиять непосредственно на размер и состав структурных элементов, составляющих стенки микросфер оксида никеля, как это показано в пункте 4.2.

5 Апробация метода спрей-пиролиза для синтеза керамических металлических композитных систем

На примере синтеза ряда широко используемых на практике модельных полых микросфер: оксидных Al_2O_3 , шпинельных NiFe_2O_4 , металлооксидных Ni:MoO_2 , $\text{Ni:MoO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ и металлических Ni_3Fe показана универсальность разработанного метода спрей-пиролиза с использованием ультразвуковых аэрозольных технологий и показана возможность управления качеством продукта в процессе его получения.

5.1 Синтез полых наноструктурных микросфер оксида алюминия

В качестве одного из модельных материалов был выбран оксид алюминия, широко использующийся как компонент материалов огнестойких покрытий, а также носителей катализаторов в реакциях нефтехимического синтеза. Образцы Al_2O_3 получали в соответствии с уравнением (2.5) в интервале 700-1200 °C с шагом 100 °C.

Фазовый анализ образцов представлен на рисунке 5.1. На всех рентгенограммах полученных образцов Al_2O_3 наблюдается аморфное гало, в связи с чем анализ фазового состава не представляется возможным. Повышение температуры пиролиза не оказывает влияния на дифракционную картину образцов оксида алюминия.

По результатам микрорентгеноспектрального анализа установлено, что в образцах присутствуют такие элементы, как кислород – 60 % по весу, алюминий – 30 %, азот – 5 % и углерод – 5 %. Наличие следов углерода в образце можно объяснить тем, что образцы для исследования крепились на предметном столике графитовым скотчем. Присутствие азота объясняется наличием остаточной соли нитрата алюминия в образце. В таблице 5.1 представлены средние значения элементного состава исходных образцов.

По данным СЭМ и ПЭМ микросферы оксида алюминия, полученные методом спрей-пиролиза из раствора нитрата алюминия, представляют собой белый порошок Al_2O_3 , состоящий из сферических частиц размером 0,5-20 мкм (рисунки 5.2-5.3).

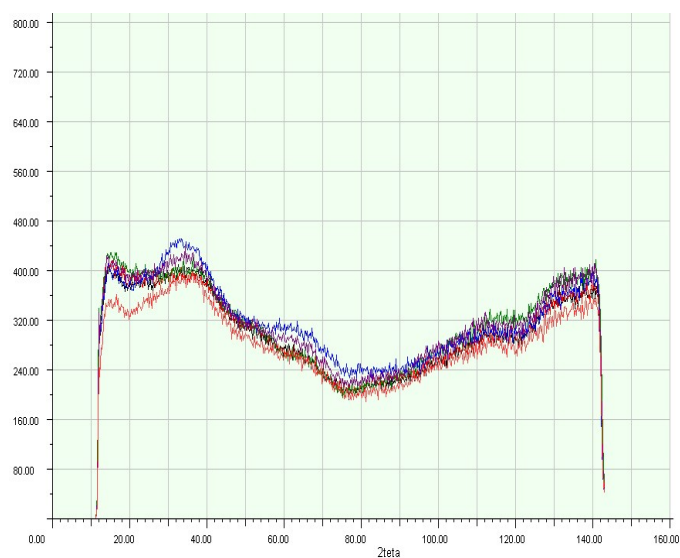
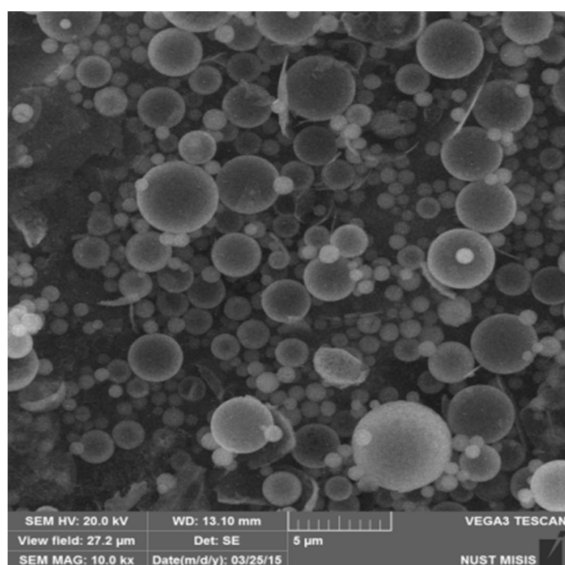


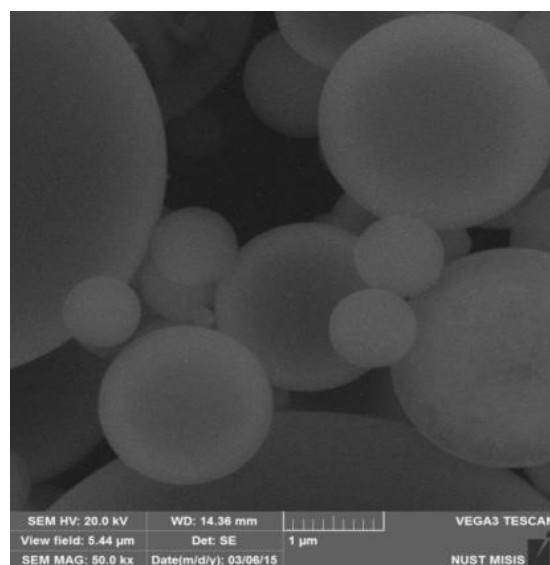
Рисунок 5.1 – Рентгенофазовый анализ образцов оксида алюминия, полученных методом спрей-пиролиза.

Таблица 5.1 – Средние значения элементного состава микросфер оксида алюминия

Элемент	O	Al	N	C
Весовой %	60	30	5	5



а)



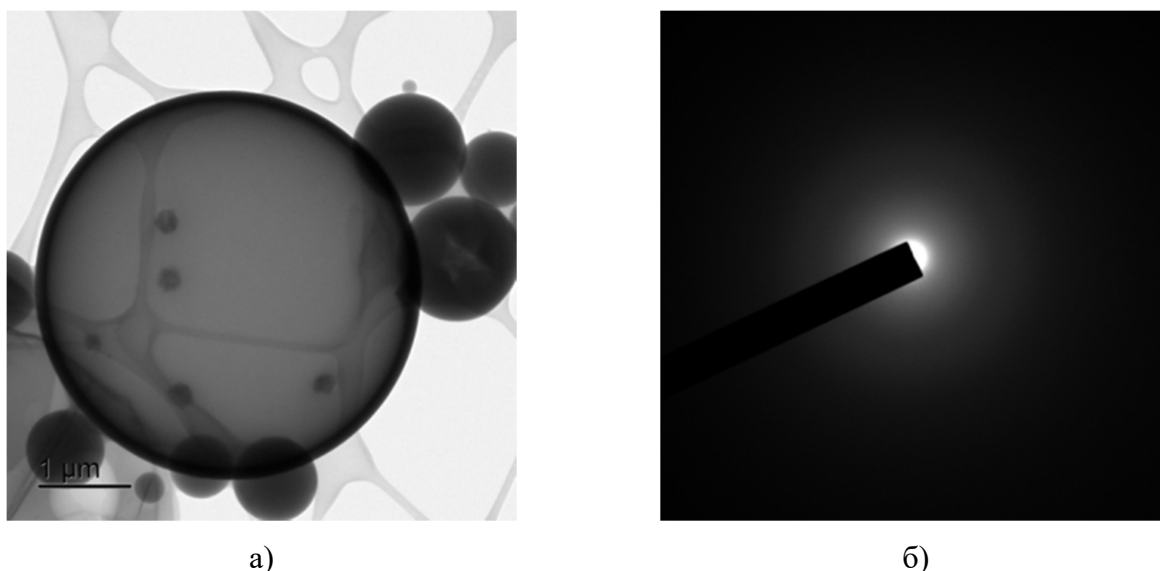
б)

Рисунок 5.2 – Характерные СЭМ микрофотографии микросфер Al_2O_3 при различных увеличениях.

Аналогично образцам NiO , полученным из нитрата никеля, микросферы Al_2O_3 представляют собой гомогенный равномерный порошок, состоящий из сферических частиц микронного диаметра 1-15 мкм. Следует отметить, что при уменьшении температуры

синтеза происходит незначительное отклонение формы микросфер от сферической, что, вероятно, связано с процессами тепломассопереноса в процессе синтеза. На фото образцов наблюдаются расколовшиеся микросферы, в связи с чем в образцах присутствуют небольшие фрагменты микросфер.

Анализ образцов методом ПЭМ показал, что, аналогично образцам оксида никеля, полученным из ацетата никеля и нитрата никеля, микросферы оксида алюминия являются полыми, что было установлено по разности контраста микросфер в центре и по краям. Толщина стенок микросфер Al_2O_3 колеблется в интервале 100-200 нм. Однако в этом случае не удалось выявить признаки кристаллической структуры стенок микросфер, т. е. стенки микросфер Al_2O_3 являются аморфными, что подтверждается ПЭМ микрофотографиями и электронограммами образцов (рисунок 5.3).

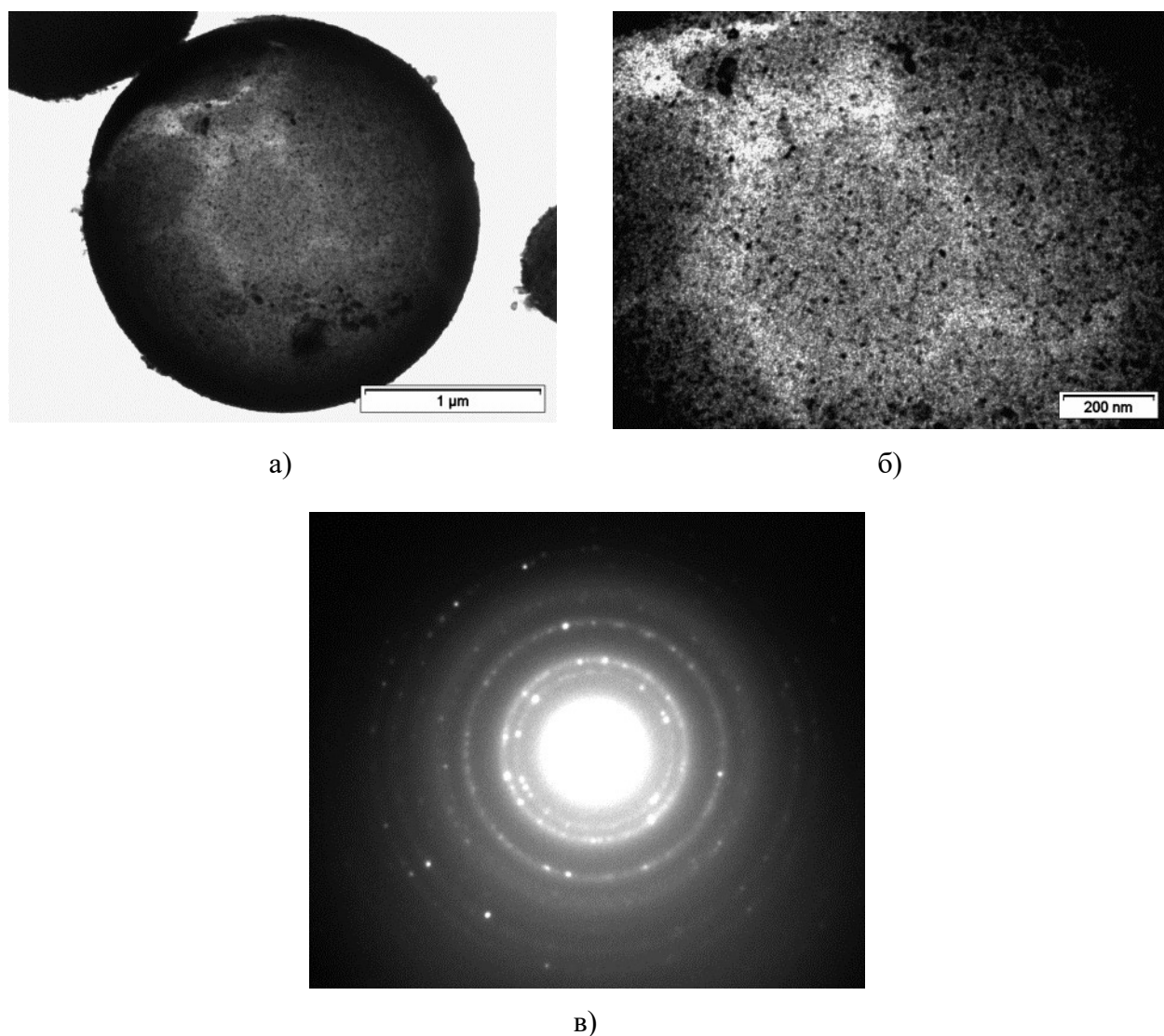


а) микросферы, б) электронограмма
Рисунок 5.3 – ПЭМ-исследования Al_2O_3 .

В результате отжига в атмосфере воздуха при 700 °С в течение 30 мин наблюдается формирование кристаллической структуры в стенках полых микросфер Al_2O_3 (рисунок 5.4).

На микрофотографиях образцов, полученных после прокаливания при температуре 700 °С, наблюдается формирование кристаллической структуры, аналогичной образцам оксида никеля, полученным из нитрата никеля, при этом размер частиц, составляющих стенки микросфер, меньше 10 нм. Формирование кристаллической структуры в полученных образцах подтверждается также появлением дифракционных колец на электронограммах.

В ходе термической обработки происходит удаление следов углерода и азота в образцах после термической обработки, о чем свидетельствуют результаты микрорентгеноспектрального анализа, представленные в таблице 5.2.



а), б) и электронограмма в) образцов полых микросфер Al_2O_3 после отжига

Рисунок 5.4 – Характерные ПЭМ-микрофотографии.

Таблица 5.2 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа образцов оксида алюминия после термической обработки

Элемент	O	Al	N	C
Весовой %	46	54	—	—

В образцах Al_2O_3 до проведения термической обработки содержалось около 60 % весовых O, 30 % Al, 5 % N и 5 % C, а после нее N и C не обнаруживаются. При этом в

составе микросфер Al_2O_3 содержится 46 % О и 54 % Al, что соответствует стехиометрической формуле оксида алюминия.

Гранулометрический анализ показал, что распределение микросфер по размерам находится в пределах 0,5-20 мкм (рисунок 5.5) для всех исследуемых образцов Al_2O_3 , при этом максимум распределения приходится на область 3-4 мкм.

Результаты анализа удельной поверхности представлены в таблице 5.3.

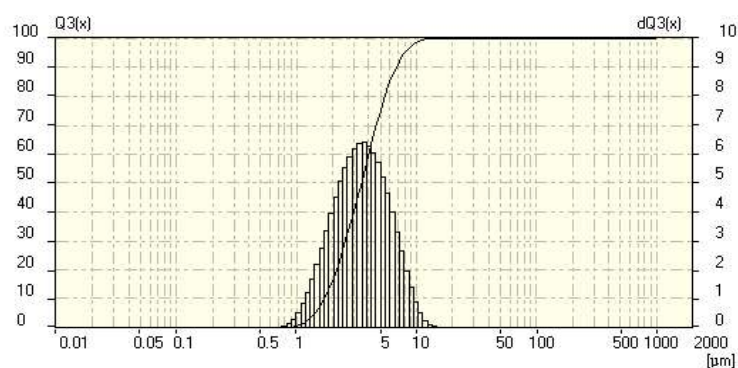


Рисунок 5.5 – Характерная гранулометрическая кривая распределения микросфер по размерам образцов микросфер Al_2O_3 .

Полученные результаты не позволяют установить зависимость удельной поверхности образцов полых микросфер оксида алюминия. Вероятно, столь низкие значения удельной поверхности образцов можно связать с низкой пористостью стенок микросфер. В интервале температур 700-1100 °С значение $S_{уд}$ микросфер составляет примерно 10 м²/г. При повышении температуры до 1200 °С наблюдается скачкообразное увеличение значения удельной поверхности микросфер оксида алюминия до 19 м²/г.

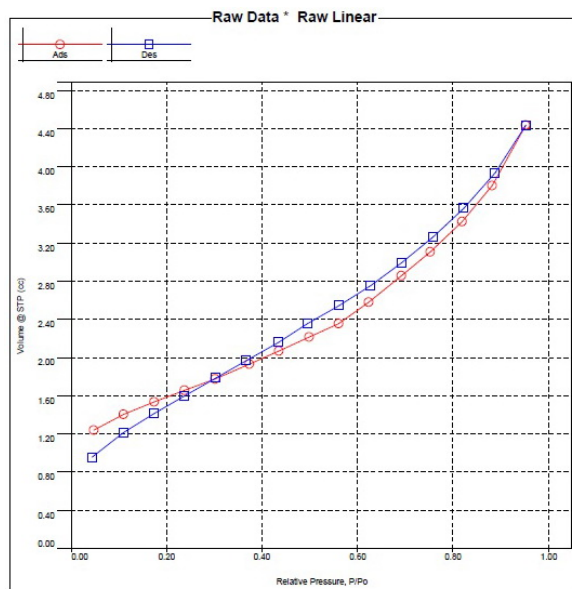
Таблица 5.3 – Удельная поверхность микросфер оксида алюминия

Образец	$\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{нит}}_{700}$ $\text{П}^{700}_{0,5}$	$\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{нит}}_{800}$ $\text{П}^{700}_{0,5}$	$\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{нит}}_{900}$ $\text{П}^{700}_{0,5}$	$\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{нит}}_{1000}$ $\text{П}^{700}_{0,5}$	$\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{нит}}_{1100}$ $\text{П}^{700}_{0,5}$	$\text{Al}_2\text{O}_3^{\text{нит}}_{1200}$ $\text{П}^{700}_{0,5}$
$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	9,8	10,1	6,9	7,4	9,7	19,1

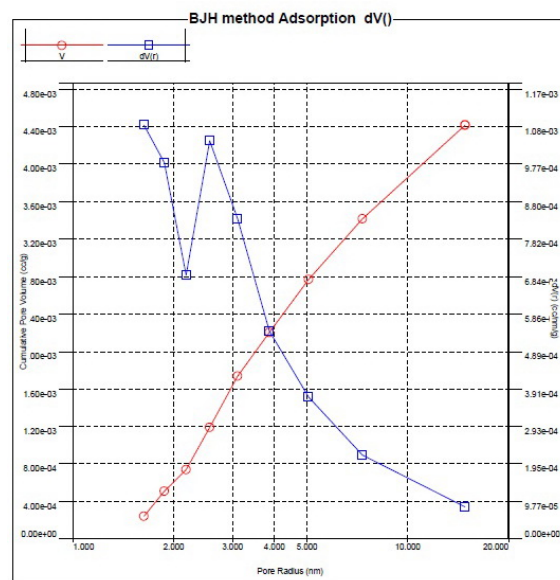
Для оценки пористости в образцах полых микросфер оксида алюминия проводились съемки кривых адсорбции и десорбции в интервалах относительного давления 0,05-0,95 и 0,95-0,05 соответственно. На рисунке 5.6 представлены кривые адсорбции и десорбции, а также распределение пор по размерам.

Значения пористости оцененные по теории БДХ и по теории функциональной плотности составляют $4,40 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$ и $4,60 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. Основной объем пор в обоих случаях приходится на поры радиусом 1,5-15 нм.

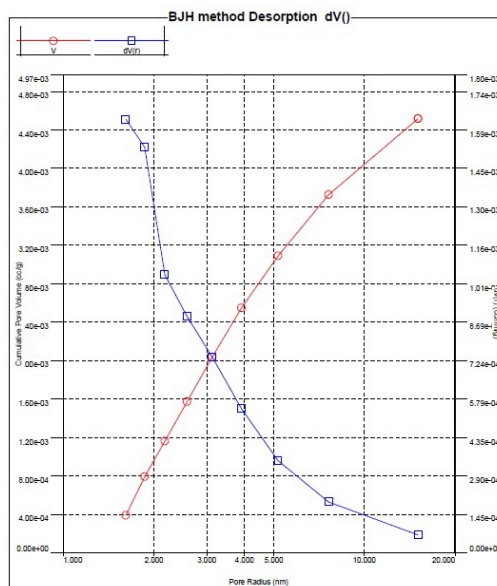
Полученные результаты демонстрируют отсутствие пористости в стенках полых микросфер оксида алюминия.



а)



б)



в)

а) кривые адсорбции и десорбции, б) пористость по теории Барретт-Джойнер-Халенда (БДХ), в) пористость по теории функционала плотности

Рисунок 5.6 – Пористость полых микросфер оксида алюминия.

5.2 Синтез полых наноструктурных микросфер на основе многокомпонентных систем Ni:MoO₂ и Ni:MoO₂:Al₂O₃

Металлооксидные соединения Ni:MoO₂ и Ni:MoO₂:Al₂O₃ являются перспективными материалами для замены катализаторов на основе благородных металлов в реакциях гидрирования ненасыщенных связей углеводородов[141-143]. Такие композиты могут использоваться в качестве электродов для получения водорода из щелочных растворов[144].

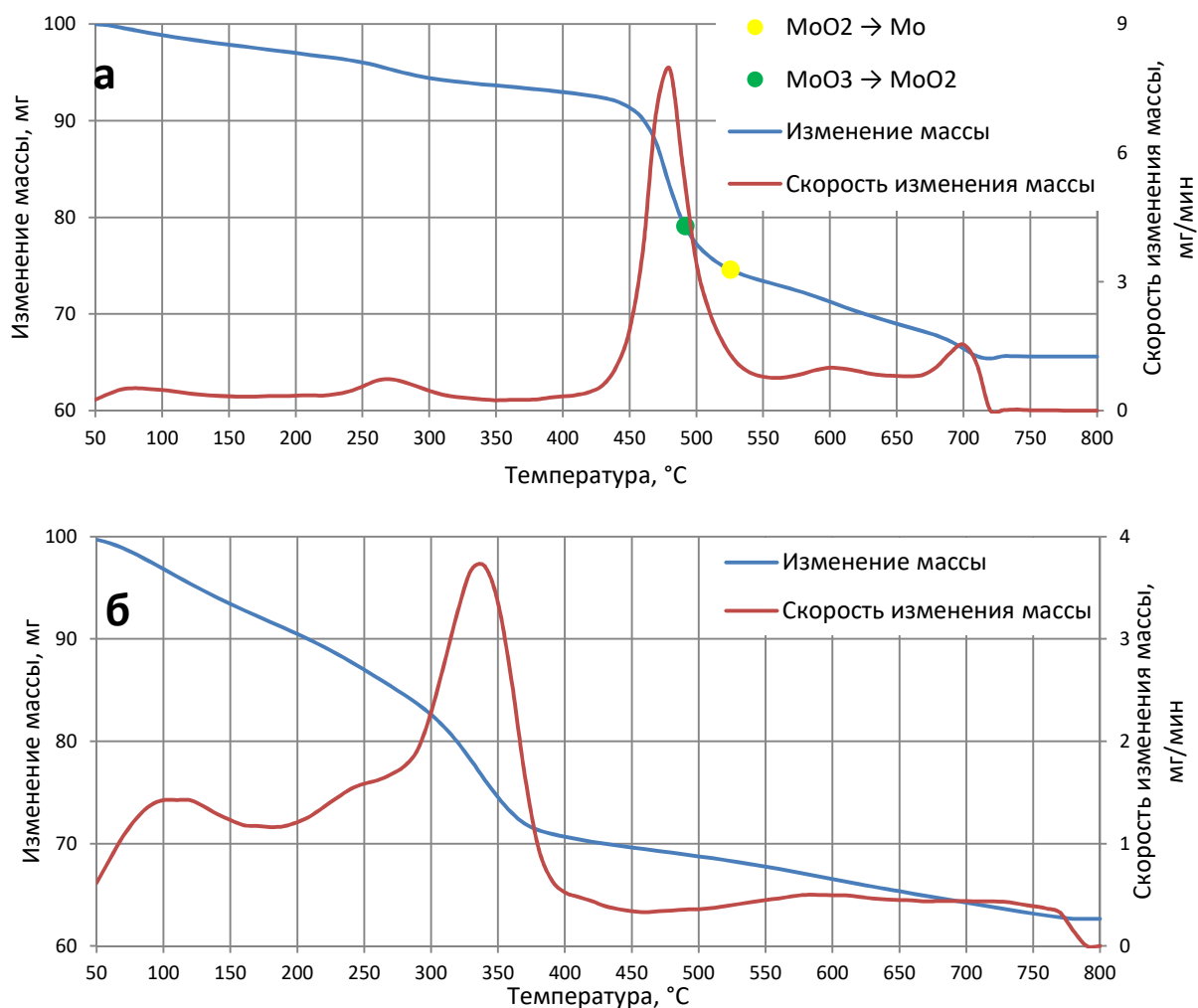
Для определения температуры восстановления полученных образцов проводились термогравиметрические исследования в токе водорода в интервале температур 50-800 °C со скоростью нагрева 15 °C/мин. На рисунке 5.7 представлены результаты термогравиметрического анализа образцов Ni:MoO₂ и Ni:MoO₂:Al₂O₃.

На термограмме образца Ni:MoO₂ (рисунок 5.7 а) наблюдаются три характерных пика. Первый из них в интервале температур 250-300 °C можно отнести к реакции разложения остаточной соли нитрата никеля. В интервале 100-300 °C может также происходить многоступенчатое разложение парамолибдата аммония, однако явных пиков, подтверждающих данные процессы, не наблюдалось[145]. Второй и третий пики в интервале 450-500 °C и 670-720 °C соответственно[125, 146] можно отнести к реакциям взаимодействия оксидов молибдена с водородом по реакциям (5.1) и (5.2).

На термограмме образца Ni:MoO₂:Al₂O₃ (см. рисунок 5.7 б) пики изменения скорости потери массы соответствуют разложению нитрата алюминия. В силу малого содержания никеля и молибдена пики их превращений сливаются с фоном.

По результатам термогравиметрических исследований образцов Ni:MoO₂ и Ni:MoO₂:Al₂O₃ была выбрана температура восстановления 500 °C.

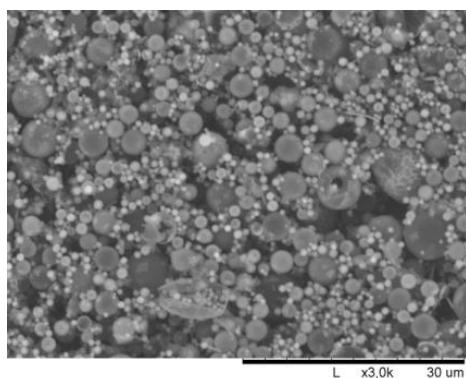




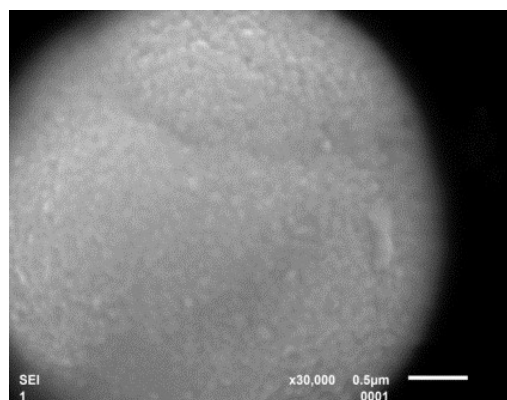
а) Ni:MoO_2 , б) $\text{Ni:MoO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$

Рисунок 5.7 – Зависимость изменения массы и скорости изменения массы микросфер.

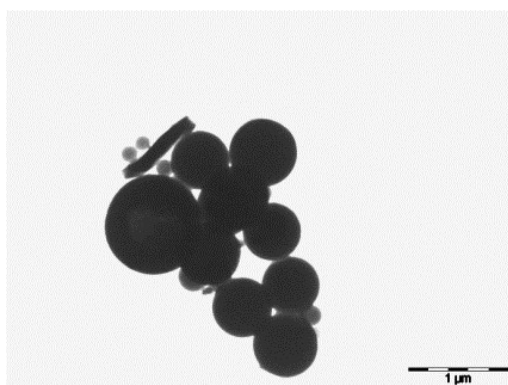
Анализ морфологии образцов Ni:MoO_2 и $\text{Ni:MoO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ методами СЭМ и ПЭМ показал, что, как и в предыдущих случаях, порошок представляет собой полые микросферы диаметром 0,5-15 мкм (рисунок 5.8). Поверхность микросфер шероховата, а состоят они из более мелких частиц. ПЭМ-исследования позволили установить, что размер частиц, составляющих стенки микросфер, не превышает 60 нм. На ПЭМ-микрофотографии образца $\text{Ni:MoO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ видно, что на поверхности микросфер присутствуют равномерно распределенные темные вкрапления. Предположительно, эти области представляют собой скопления металлической фазы никеля.



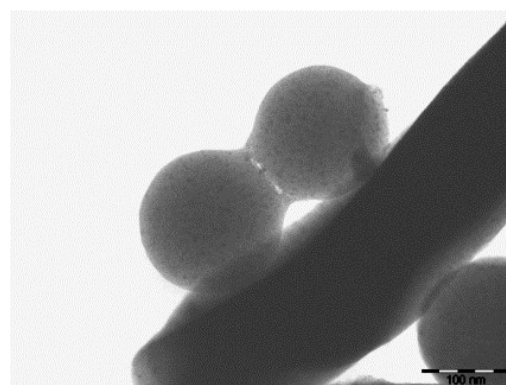
а)



б)



в)



г)

а), б) – характерные СЭМ-микрофотографии, в), г) – характерные ПЭМ-микрофотографии
Рисунок 5.8 – Микрофотографии образцов Ni:MoO_2 и $\text{Ni:MoO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$.

На рисунке 5.9 представлены рентгенограммы образцов Ni:MoO_2 и $\text{Ni:MoO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ после восстановления в водороде при 500°C . У образца Ni:MoO_2 наблюдаются пики двух фаз – Ni и MoO_2 . В случае микросфер $\text{Ni:MoO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ на рентгенограмме наблюдается аморфное гало, вызванное значительным присутствием оксида алюминия. Единственный наблюдаемый пик соответствует фазе металлического никеля.

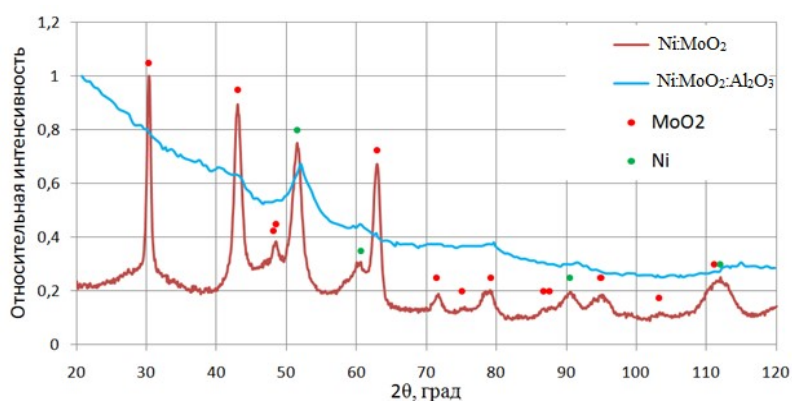


Рисунок 5.9 – Рентгенограммы образцов Ni:MoO_2 и $\text{Ni:MoO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$.

Соотношение Ni и Mo по результатам рентгенофлуоресцентного анализа составило 20:80 % по массе. В таблице 5.4 представлены результаты анализа состава Ni:MoO₂ и Ni:MoO₂:Al₂O₃.

Таблица 5.4 – Результаты количественного фазового анализа, размеры областей когерентного рассеяния, элементный анализ микросфер Ni:MoO₂ и Ni:MoO₂:Al₂O₃

Образец	Фаза	Массовые доли, %	D_{OKP} , нм	Ni:Mo, мольные доли, % (рентгенография)	Ni:Mo, мольные доли, % (РФА)	Ni:Mo, мольные доли, % (теория)
Ni:MoO ₂	MoO ₂	48	17	70:30	35:65	40:60
	Ni	52	9			
Ni:MoO ₂ :Al ₂ O ₃	–	–	–	–	29:71	

В таблице 5.5 представлены результаты анализа параметров решетки образца Ni:MoO₂. У порошка Ni:MoO₂:Al₂O₃ анализ параметров решетки не представляется возможным в силу аморфного гало на рентгенограмме, которое дает оксид алюминия.

Таблица 5.5 – Параметр решетки образца Ni:MoO₂

Образец	Параметры решётки, нм		
Фаза	a	b	c
MoO ₂	0,55915	0,48605	0,55751
Ni	0,35672	–	–

Удельная поверхность образца Ni:MoO₂ составила 53 м²/г. Рассчитанный средний диаметр частиц для образца Ni:MoO₂ равен 14 нм, что согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии. У образца Ni:MoO₂:Al₂O₃ значение $S_{уд}$ составило 120 м²/г, а значение среднего диаметра частиц – 10 нм.

5.3 Синтез полых наноструктурных микросфер Ni₃Fe

Системы на основе системы Fe-Ni привлекают интерес на протяжении нескольких десятилетий благодаря своим магнитным характеристикам, однако методы их получения являются многостадийными и требуют использования габаритного и сложного оборудования. Одним из наиболее важных составов системы является Ni₃Fe [148-159]. Ниже изучается синтез фазы Ni₃Fe методом спрей-пиролиза с последующим восстановлением в токе водорода.

Исследованы образцы, синтезированные из смеси солей нитрата никеля и нитрата железа при температуре 1000 °С. Рентгенофазовый анализ позволил установить, что образцы состоят из двух фаз: фазы NiO и сложного оксида NiFe_2O_4 (рисунок 5.10), что соответствует диаграмме состояния $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3$ [160]. Установлено, что средний размер ОКР составляет около 10 нм.

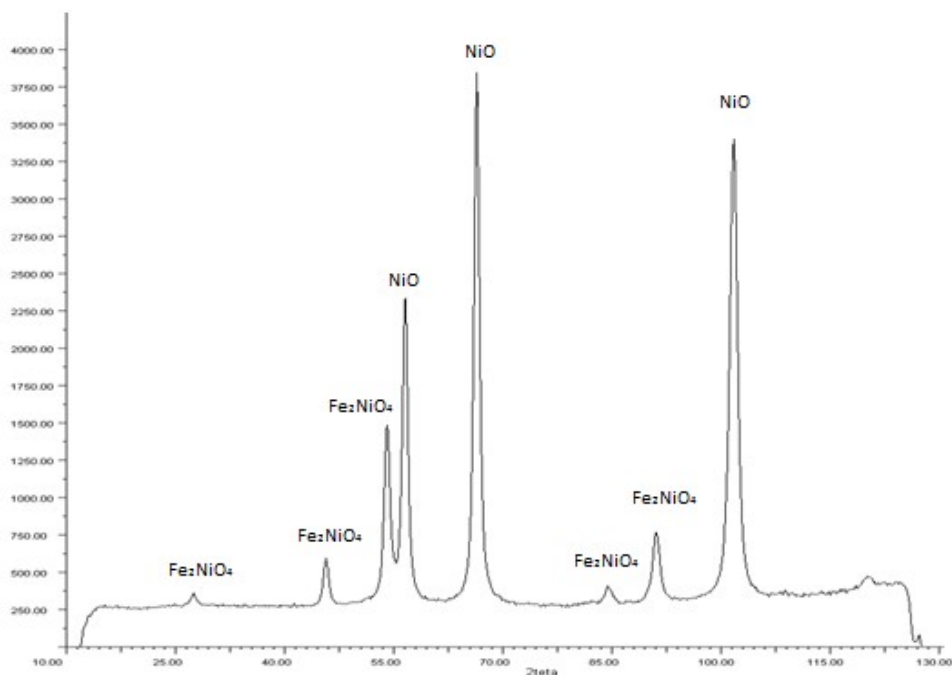
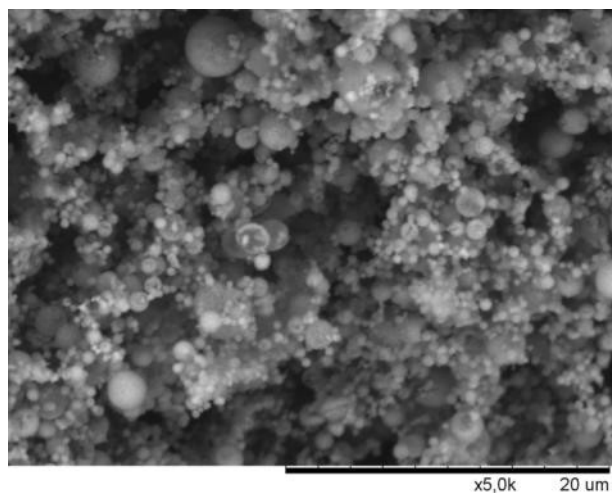


Рисунок 5.10 – Рентгенограмма образца прекурсора пермаллоя.

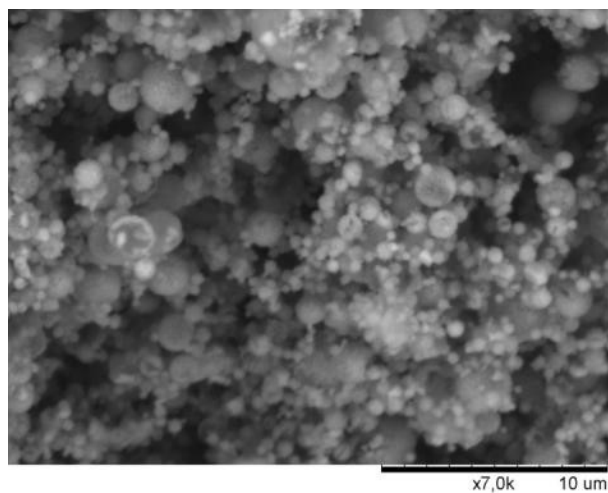
На рисунке 5.11 представлены СЭМ- и ПЭМ-микрофотографии прекурсоров пермаллоя, полученных методом спрей-пиролиза из совместного раствора нитрата никеля (II) и нитрата железа (III) при 1000 °С. Морфология прекурсоров аналогична морфологии оксида никеля, полученного из нитрата никеля, а также из Al_2O_3 , Ni:MoO_2 и $\text{Ni:MoO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$, и представляет собой полые микросферы размером 0,5-15 мкм. По результатам СЭМ и ПЭМ размер частиц, составляющих стенки микросфер, находится в интервале 10-30 нм.

Результаты расчета термогравиметрической кривой (рисунок 5.12) позволяют предположить, что пик на термограмме в диапазоне 300-450 °С соответствует разложению остаточной соли нитрата никеля и восстановлению оксида никеля. В интервале температур 450-550 °С происходят процессы разложения нитрата железа (III) и восстановления оксида железа (III) до металла. В интервале 450-950 °С наблюдается процесс, который, по-видимому, соответствует восстановлению феррита никеля NiFe_2O_4 . Можно заключить, что восстановление никелевого феррита протекает в диапазоне температур 650-850 °С по литературным данным[161-163]. Следует отметить, что пик скорости изменения массы,

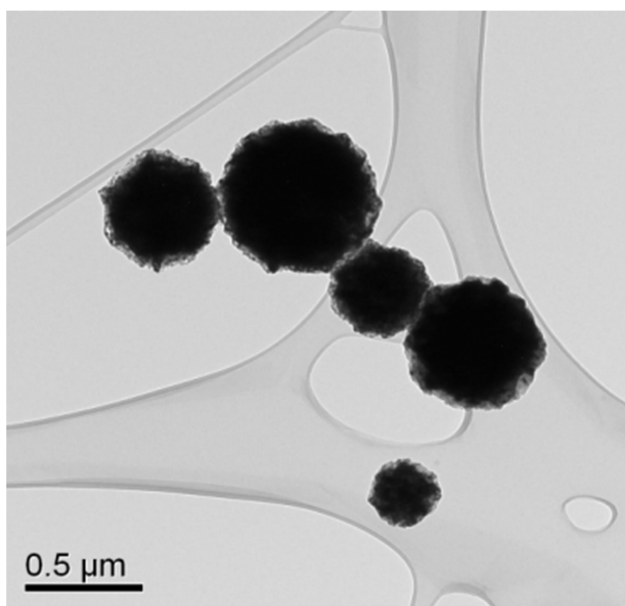
соответствующий восстановлению феррита, сильно размыт, а температура начала процесса (примерно 450-550 °С) значительно отличается от температуры, при которой скорость восстановления максимальна (800 °С). Данные исследования проводили в неизотермических условиях, что может сместить указанные температуры в область более низких значений. В связи с этим было принято решение проводить восстановление при температуре 450 °С.



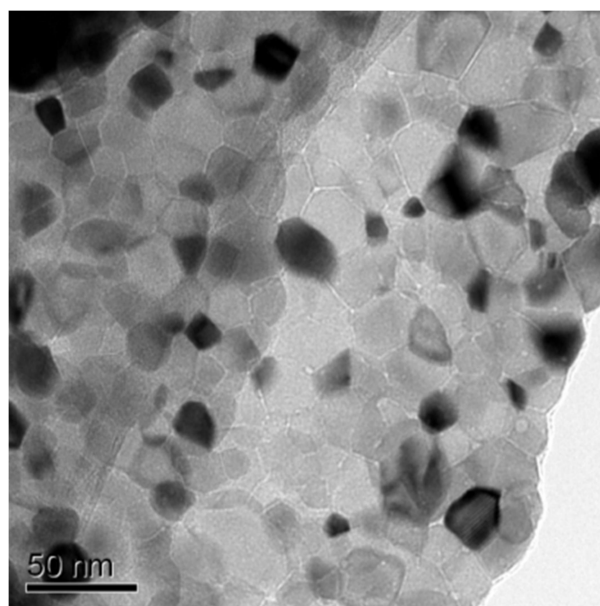
а)



б)

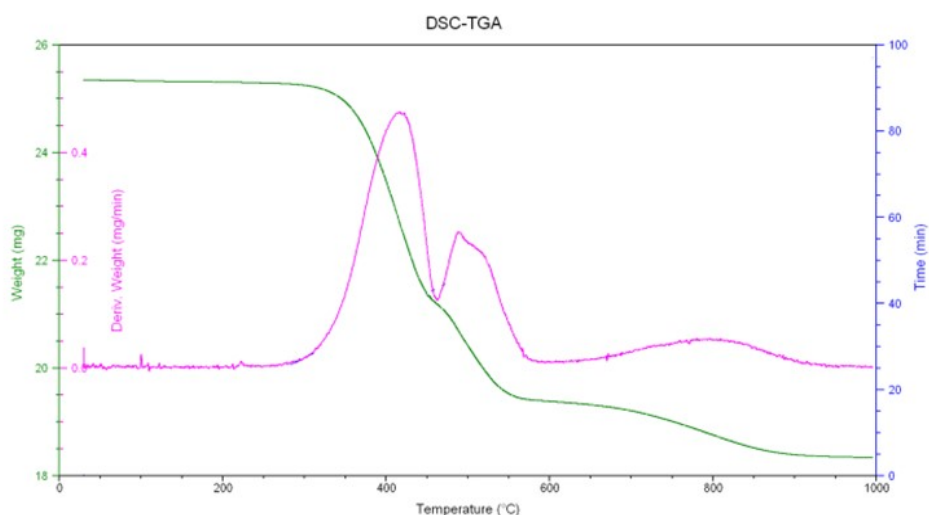


в)



г)

Рисунок 5.11 – СЭМ- и ПЭМ-микрофотографии образцов, полученных совместным распылением нитратов никеля и железа.



Зеленая кривая – потеря массы, розовая кривая – скорость потери массы

Рисунок 5.12 – Термогравиметрические кривые металлизации микросфер, полученных совместным распылением нитратов никеля и железа.

Рентгенофазовый анализ после восстановления при 450 °С (рисунок 5.13) показал присутствие только фазы Ni. Однако следует отметить, что линии Ni_3Fe находятся на тех же углах, что и фазы металлического Ni, в связи с чем возникает трудность идентификации Ni_3Fe . Период решетки исследуемого образца составляет 3,552 Å, что находится между табличными значениями периодов решеток Ni_3Fe (3,564 Å), чистого никеля (3,540 Å) и чистого железа (3,660) [147]. Это может свидетельствовать об образовании упорядоченного твердого раствора железа в никеле. Размер областей когерентного рассеяния у восстановленного образца составил 25 нм.

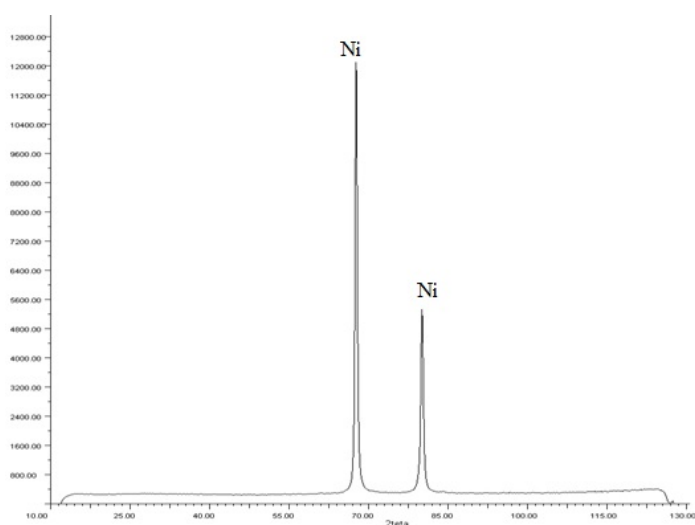
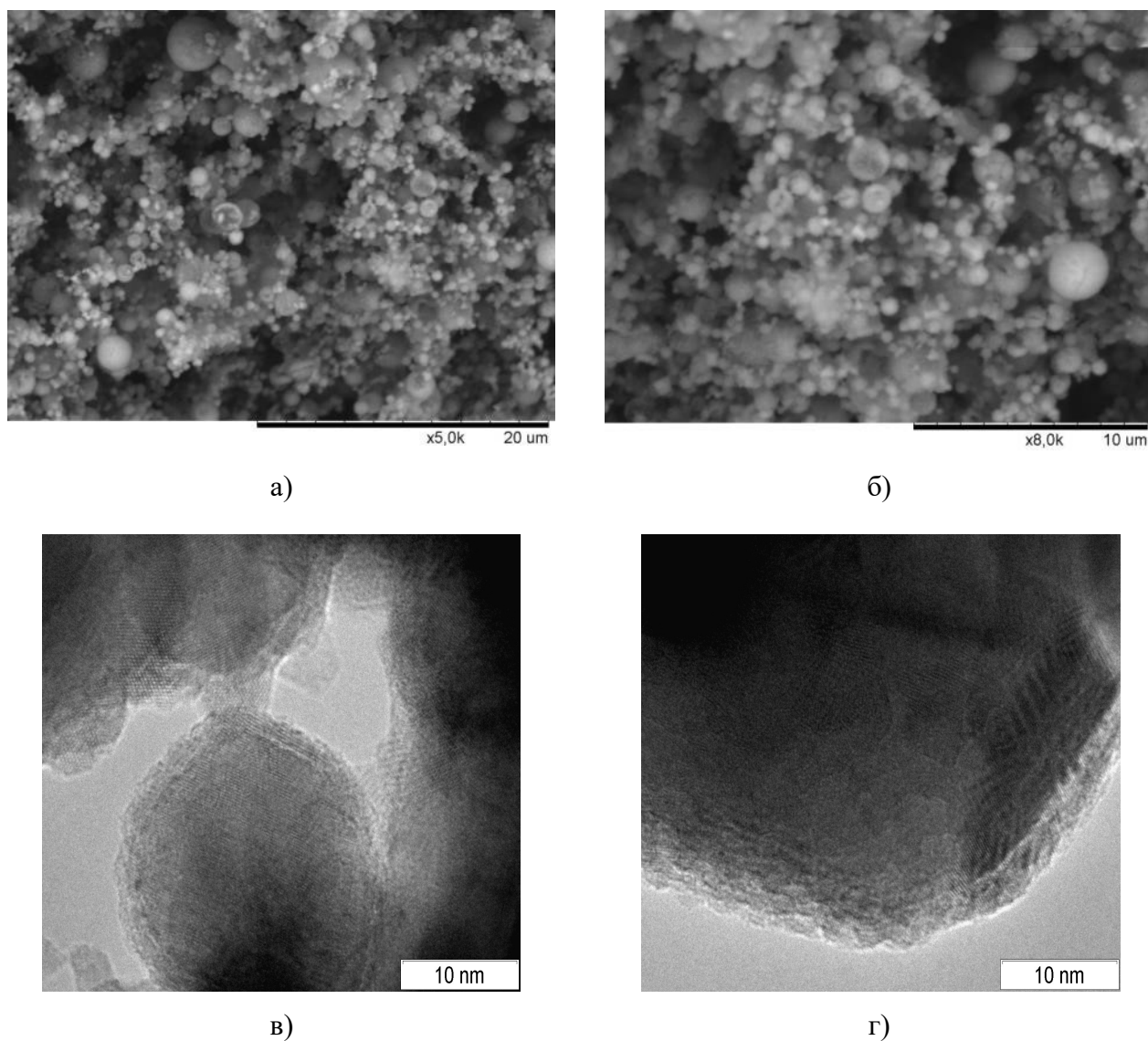


Рисунок 5.13 – Рентгенограмма образца Ni_3Fe после восстановления.

По данным ПЭМ восстановленный порошок представляет собой полые микросферы, причем изменения размеров микросфер в ходе восстановления не происходит, и разброс диаметров составляет 0,5-15 мкм (рисунок 5.14 а, б). Однако установлено, что размер частиц, составляющих стенки микросфер, в процессе восстановления увеличивается с 10-30 нм у исходного образца до 30-60 нм у восстановленного.



а, б – СЭМ, в, г – ПЭМ

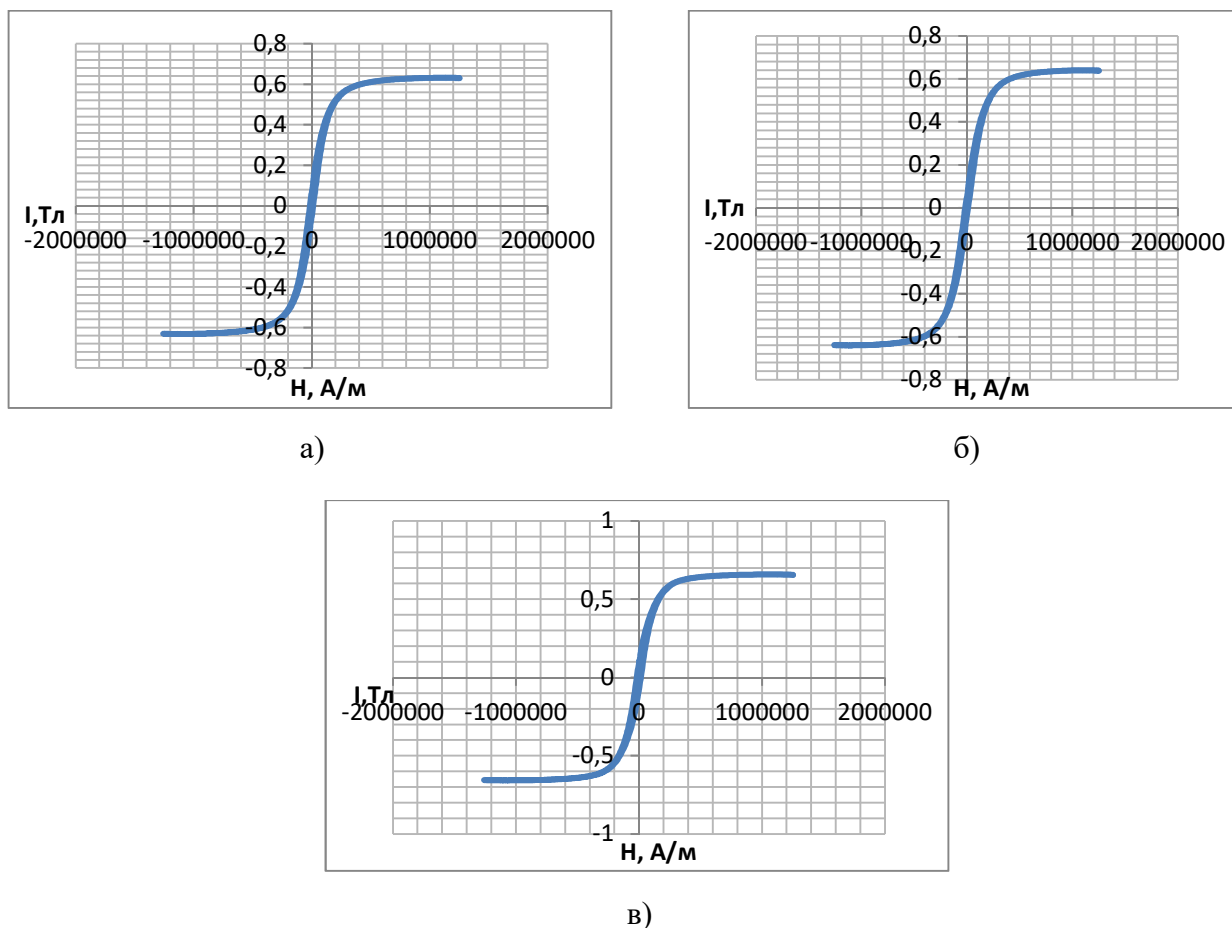
Рисунок 5.14 – Микрофотографии микросфер Ni_3Fe .

Элементный анализ образцов прекурсора и пермаллоя показал равномерное распределение элементов по объему образца и при соотношении Ni и Fe, близкому к 3:1.

Удельная поверхность образца, полученного совместным распылением нитратов никеля и железа, составила $97 \text{ м}^2/\text{г}$. Расчет среднего размера частиц, в предположении, что все частицы имеют сферическую форму и одинаковый размер, демонстрирует средний

размер частиц около 10 нм. Для образца, восстановленного при температуре 450 °С в токе водорода, значение S_{yd} составило 21 м²/г, а средний размер частиц – 33 нм.

Результаты исследования магнитных характеристик представлены на рисунке 5.15 и в таблице 5.6.



а) порошок, б) 2 т, в) 4 т

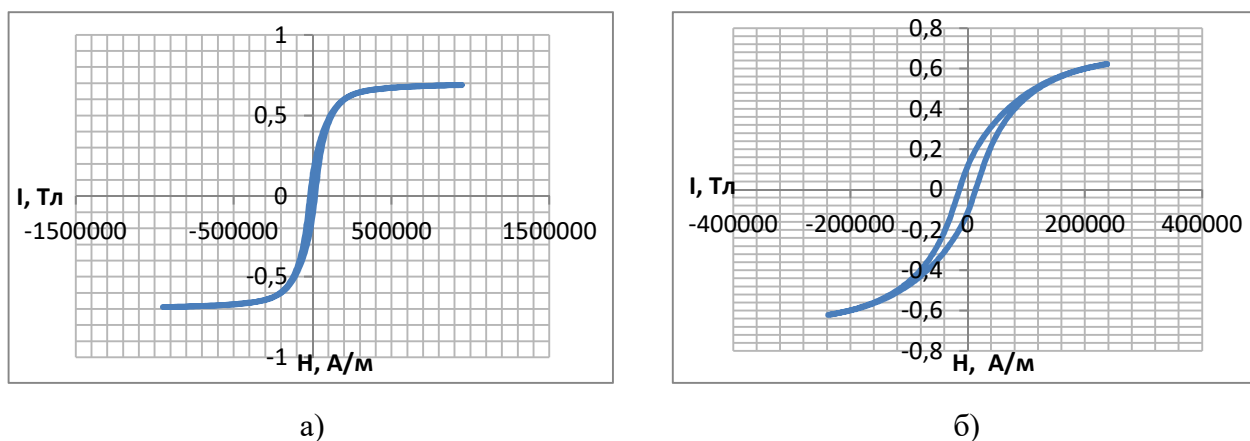
Рисунок 5.15 – Зависимость намагниченности I от напряженности магнитного поля H .

Таблица 5.6 – Значение намагниченности насыщения I_s и коэрцитивной силы H_c исследуемых образцов

Пробоподготовка	$\mu_0 I_s$, Тл	H_c , кА/м (кЭ)
порошок	0,66	18
холодное прессование при нагрузке 2 т	0,63	15
холодное прессование при нагрузке 4 т	0,64	15

Намагниченность насыщения $\mu_0 I_s$ полученных образцов практически не меняется в зависимости от пробоподготовки и составляет примерно 0,66 Тл для порошка, 0,63 Тл и 0,64 Тл для компактов, полученных прессованием под нагрузкой 2 и 4 т соответственно. При этом значение коэрцитивной силы H_c для порошковых образцов составило 18 кА/м, а для компактов, полученных при нагрузках, – 15 кА/м.

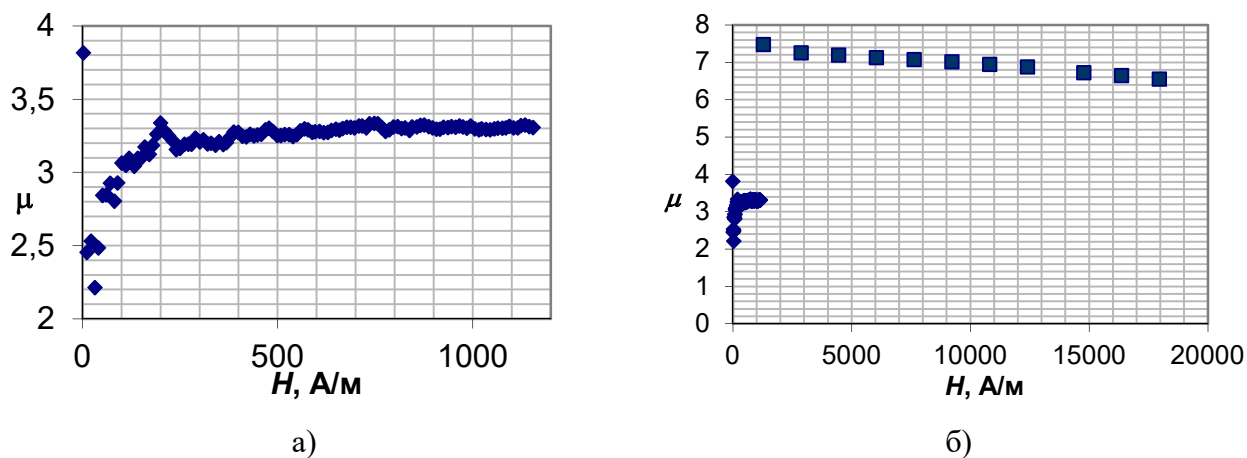
Результаты анализа магнитных характеристик порошков в магнитных полях 960 кА/м (12 кЭ) и 240 кА/м (3 кЭ) представлены на рисунке 5.16.



а) поле 960 кА/м (12 кЭ), б) поле 240 кА/м (3 кЭ)

Рисунок 5.16 – Зависимость намагниченности I от коэрцитивной силы H .

Проведен анализ полевой проницаемости полученного материала. Установлено, что значение начальной магнитной проницаемости μ составляет 3,2 (рисунок 5.17 а), а значение максимальной магнитной проницаемости – 7,4 (см. рисунок 5.17 б).



а) проницаемость, б) начальная и максимальная проницаемость

Рисунок 5.17 – Полевые зависимости.

Таким образом, изучаемый порошок можно отнести к магнитотвердым материалам, т. к. измеренные значения H_c находятся в интервале 15-18 кА/м. К магнитотвердым относят материалы со значениями коэрцитивной силы, по индукции превышающие 4 кА/м[164]. Высокую величину H_c в полученном материале можно объяснить наличием большого количества границ раздела, что тормозит процесс перемагничивания. Значение начальной магнитной проницаемости составило 3,2, а максимальной магнитной проницаемости – 7,4, они также соответствуют магнитотвердым материалам, у которых они находятся в интервале 1-8. Однако значения намагниченности насыщения значительно меньше характерных для магнитотвердых материалов.

Результаты расчёта объема пор по формулам (2.11) – (2.17) приведены в таблице 5.7. По данным результатам можно сделать вывод, что порошок хорошо компактируется холодным прессованием, и при нагрузках 2-4 т плотность прессовок достигает значений больше 60 % от теоретической плотности материала.

Таблица 5.7 – Результаты оценки объема пор компактов Ni_3Fe

Измеряемая величина	Нагрузка при прессовании компакта	
	2 т	4 т
m , г	0,451	0,414
$\rho_{теор}$, г/см ³	8,645	8,645
$\rho_{геом}$, г/см ³	4,36	5
$\rho_{пик}$, г/см ³	5,82	5,39
$V_{теор}$, см ³	0,052	0,048
$V_{геом}$, см ³	0,103	0,083
$V_{пик}$, см ³	0,0775	0,0768
V_n , см ³	0,051	0,035
$V_{он}$, см ³	0,026	0,006
$V_{зн}$, см ³	0,025	0,029
$\rho_{пик}/\rho_{теор}$, %	67,3	62,3
Π , %	49,6	42,2
$V_{он}/V_{геом}$, %	25,1	7,3
$V_{зн}/V_{геом}$, %	24,5	34,9

На рисунке 5.18 представлен внешний вид полученного компакта и СЭМ-микрофотографии поверхности, по которым можно заключить, что в процессе формирования происходит пластическая деформация и разрушение металлических микросфер.

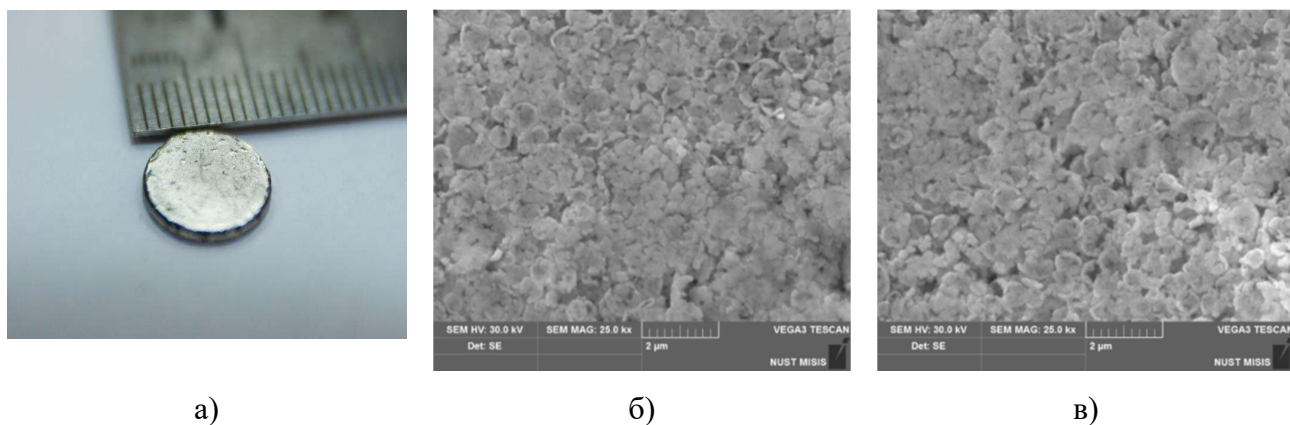


Рисунок 5.18 – а) компакт, б) и в) СЭМ микрофотографии поверхности компакта.

5.4 Выводы по пятой главе

В таблице 5.8 представлены характеристики микросфер различного состава, полученных методом спрей-пиролиза. Установлено, что фазовый состав микросфер оксида никеля не зависит исходного реактива. Образцы микросфер оксида алюминия являются рентгеноаморфными. Их элементный анализ показал, что соотношение алюминия к кислороду составило 46:54 % по массе. Соотношение фаз в образце Ni:MoO_2 составляет 25 % никеля и 75 % диоксида молибдена, что соответствует заданному составу. Образец $\text{Ni:MoO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ демонстрирует соотношение $\text{Ni:Mo}=20:80$. Фазовый состав образца Ni_3Fe показал присутствие только одной фазы – Ni_3Fe . Размер ОКР для микросфер, полученных из нитрата никеля, несколько больше, чем для микросфер, синтезированных из ацетата никеля и смеси нитрата никеля с глицином. Размер ОКР для образцов, полученных из глицина и нитрата никеля, находится в интервале 5-10 нм. Для образца Ni:MoO_2 размер ОКР составил 17 и 9 нм для фаз Ni и MoO_2 соответственно. Размер ОКР для образца Ni_3Fe составил 25 нм. Распределение микросфер по размерам для всех составов находится в интервале 0,5-7 мкм, за исключением полученных из смеси нитрата никеля и глицина, для которых оно несколько шире, чем для других микросфер. Максимум распределения микросфер для всех образцов приходится на значение 2 мкм, а для образца, полученного из смеси глицина и нитрата никеля, максимум смещается до значения 5 мкм. Размер частиц, составляющих стенки микросфер для оксида никеля, полученного из ацетата никеля (7-14 нм), несколько меньше, чем для образца, полученного из нитрата никеля (30-60 нм), и для образца, полученного из глицина и нитрата никеля (20-30 нм). В случае микросфер Al_2O_3 , Ni:MoO_2 , $\text{Ni:MoO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$, размер частиц составляет 10-20 нм. Для микросфер Ni_3Fe размер частиц находится на уровне 20-50 нм.

Таблица 5.8 – Сравнительные характеристики микросфер различного состава

Образец		NiO			Al ₂ O ₃	Ni:MoO ₂	Ni:MoO ₂ :Al ₂ O ₃	Ni ₃ Fe
		Исходный реактив						
		АЦ	НТ	НТ+Г Л				
ЭЛ, % по массе		–	–	–	O – 54 Al – 46	Ni – 25 Mo – 75	Ni – 20 Mo – 80	–
ФС, % по массе		NiO	NiO	NiO	РА	48 Ni + 52 MoO ₂	РА	Ni ₃ Fe 100
<i>D</i> _{ОКР} , нм		7	6-26	5-10	–	Ni – 17 MoO ₂ – 9	–	25
ГР	ИР, мкм	0,5-7	0,5-7	0,5-20	0,5-20	0,5-7	0,5-7	0,5-7
	МР, мкм	2	2	5	2	2	2	2
РСТ, нм		7-14	30-60	20-30	10-20	10-20	10-20	20-50

ЭЛ – элементный состав

РА – рентгеноаморфный

ФС – фазовый состав

РСТ – размер частиц, составляющих стенки микросфер

D_{ОКР} – размер ОКР

ГР – гранулометрический состав

АЦ – ацетат никеля

МР – максимум распределения

НТ – нитрат никеля

ИР – интервал распределения

НТ+ГЛ – нитрат никеля + глицин

Таким образом, в ходе работы были подобраны оптимальные условия синтеза полых наноструктурных микросфер на основе NiO, Al₂O₃, Ni:MoO₂, Ni:MoO₂:Al₂O₃, NiFe₂O₄ и Ni₃Fe. Проведенные исследования микроструктурных параметров сложных оксидных, металлооксидных и металлических микросфер, полученных методом ультразвукового спрей-пиролиза, показали возможность использования этого метода для синтеза различных многокомпонентных наноструктурных порошковых материалов.

6 Практическое значение полученных результатов

6.1 Использование полых микросфер в качестве наполнителя для лакокрасочных материалов

При создании красок пигмент замешивается в некую жидкую матрицу, как правило, органического происхождения, часто используются также различные модификаторы. В процессе замешивания стандартных пигментов в органическую матрицу возникают проблемы с равномерным распределением материала наполнителя по объему органической матрицы. Зачастую происходит комкование пигмента. Для интенсификации процесса диспергирования пигмента по объему органической матрицы используют различного рода устройства для повышения гомогенизации получаемой суспензии, к которым относятся: валковые краскотерки (аттриторное устройство, использующееся для замешивания порошков пигментов в высоковязкие краски), различного типа шаровые и бисерные мельницы, аттриторы, центробежные смесители, а также ультразвуковые диспергаторы. Выбор того или иного типа диспергирующих устройств обуславливается вязкостью обрабатываемой пасты и объемами обрабатываемого материала. В случае диспергирования высоковязких паст используются валковые краскотерки. Валковые краскотерки подразделяются на двухвалковые, трехвалковые и многовалковые[165, 166].

Диспергирование пигмента по объему пасты происходит вследствие различных скоростей вращения валков, давления прижима пасты к валкам, а также за счет сил сдвига. Производительность краскотерок определяется скоростью вращения валков, их диаметром и длиной, толщиной слоя пасты, снимаемой ножом, и ее плотностью.

Основными параметрами, влияющими на процесс гомогенизации пигмента по объему органической матрицы при использовании краскотерки, являются дисперсность, плотность пигмента, использование модификаторов.

При использовании в качестве пигментов специального назначения порошков из полых микросфер NiO, полученных методом спрей-пиролиза, распределение порошка по объему матрицы значительно упрощается за счет полый структуры, а также за счет отсутствия агломерирования микросфер между собой. Гранулометрический состав всех полученных образцов, как было показано ранее, лежит в интервале 0,5-10 мкм, что соответствует расстоянию между валками в краскотерке. Полая структура микросфер способствует поддержанию стабильности суспензии. Использование полых микросфер позволяет сократить время перетира на 30 % по сравнению с использованием стандартных микронных пигментов. Также использование порошков полых микросфер

снижает износ валков краскотерок на 25 % за счет отсутствия агломератов в составе порошков (акт внедрения результатов диссертационной работы от 12.01.2017).

В заключение следует отметить, что порошок полых микросфер NiO , синтезированный методом спрей-пиролиза, показал перспективность их применения в области получения пигментов специального назначения.

6.2 Использование порошков полых микросфер Al_2O_3 в качестве наполнителя композиционных материалов медицинского назначения на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена

В настоящее время существует потребность в разработке новых составов синтетических имплантов в области эндопротезирования суставов. Одним из перспективных вариантов является использование сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), который благодаря высоким механическим свойствам, обусловленным сравнительно высокой молекулярной массой, по сравнению с другими полимерами, в настоящее время является одним из немногих полимерных материалов, одобренных для изготовления частей имплантов, работающих под нагрузкой.

Следует отметить, что при всех положительных характеристиках СВМПЭ обладает достаточно низкой износостойкостью, по сравнению с имплантатами из керамических и металлических материалов. На данном этапе существуют два метода повышения механических характеристик СВМПЭ. Первый метод – это радиоактивное воздействие, в результате которого происходит сшивка органических молекул, и второй метод – дисперсное упрочнение.

Было предложено использовать порошок полых микросфер оксида алюминия в качестве дисперсно-упрочняющего наполнителя в СВМПЭ с целью повышения его механических характеристик[167].

Для анализа поведения порошка полых микросфер оксида алюминия Al_2O_3 в биологических средах были проведены санитарно-химические и токсикологические исследования, по результатам которых установлено, что полученный материал не является токсичным и отвечает требованиям, предъявляемым к материалам и изделиям, предназначенным для использования в эндопротезировании[168, 169].

Результаты измерения интегральных параметров санитарно-химических исследований вытяжек порошка полых микросфер оксида алюминия (таблица 6.1) показали, что изменение значения pH по сравнению с модельными образцами после двухнедельной выдержки при температуре 37 °С составило 0,14. Данное значение примерно в 7 раз меньше максимально

допустимого значения. Наличие восстановительных примесей в пределах чувствительности не установлено.

Таблица 6.1 – Результаты санитарно-химических исследований

Интегральный параметр	Значение параметра		Максимально допустимое значение
	H ₂ O	NaCl	
<i>pH</i>	4,33±0,02	6,47±0,02	
ΔpH	1,64±0,02	0,14±0,02	±1,00
ΔV 0,01 M Na ₂ S ₂ O ₃ , мл	–	<0,02	1,00
<i>D</i> , ед. ОП	–	3,381±0,007	0,300

На рисунке 6.1 представлен УФ-спектр вытяжки порошка полых микросфер Al₂O₃, где наблюдаются два максимума оптической плотности на длинах волн 230 и 300 нм и соответствующие им значения оптической плотности 3,381 и 0,308 ед. ОП.

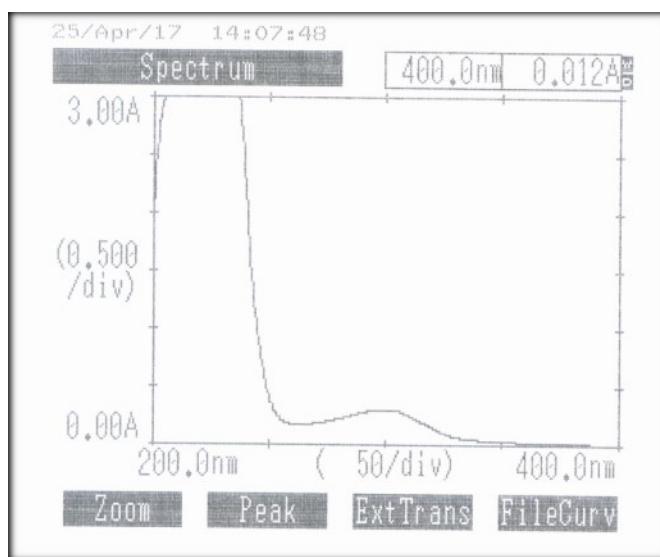


Рисунок 6.1 – УФ-спектр вытяжки микросфер Al₂O₃, приготовленной на физиологическом растворе.

В случае вытяжки, приготовленной на дистиллированной H₂O, значение *pH* составило 4,33, а значение ΔpH – 1,64, что превысило максимально допустимое значение для данного параметра ($\Delta pH \leq \pm 1,00$). Дальнейший анализ интегральных параметров коллоидной системы, находящейся в кислой среде, не представляется возможным.

По результатам атомно-адсорбционного анализа в вытяжках, приготовленных на физиологическом растворе, обнаружены следующие элементы: алюминий, цинк, железо и

медь в концентрациях $0,0333 \pm 0,0013$, $0,6552 \pm 0,0072$, $0,0070 \pm 0,0003$ и $0,0161 \pm 0,0006$ мг/л соответственно, которые не превышают допустимые значения (таблица 6.2). Другие металлы в пределах чувствительности не обнаружены.

Установлено, что в вытяжках порошков, приготовленных на физиологическом растворе, обнаружено увеличение значений интегральных параметров ΔpH и D по сравнению с контролем. Данные интегральные параметры иллюстрируют содержание химических веществ, способных переходить из материала исследуемого порошка в окружающую среду.

По анализам вытяжек, полученных в результате двухнедельного термостатирования при температуре 37 °С, ΔpH составило 0,14. Данное значение в 7 раз ниже максимально допустимого значения ($\pm 1,00$).

Таблица 6.2 – Результаты атомно-адсорбционного анализа микросфер Al_2O_3

Металл	Содержание металла в вытяжке, приготовленной на физиологическом растворе, мг/л	Максимально допустимое значение, мг/л
Алюминий	$0,0333 \pm 0,0013$	0,500
Цинк	$0,6552 \pm 0,0072$	1,000
Титан	<0,001	0,100
Кадмий	<0,0005	0,001
Железо	$0,0070 \pm 0,0003$	0,300
Медь	$0,0161 \pm 0,0006$	1,000
Свинец	<0,001	0,030

Обнаруженные на УФ-спектре максимумы на длинах волн 230 и 300 нм соответствуют значениям оптической плотности 3,381 и 0,308 ед. ОП, что в обоих случаях превышает допустимое значение (0,300 ед. ОП). Данное явление, вероятно, обусловлено содержанием в вытяжке частиц оксида алюминия размером менее 0,8 мкм.

По данным атомно-адсорбционного анализа установлено наличие в вытяжке следующих элементов: алюминий, цинк, железо и медь в концентрациях 0,0333, 0,6552, 0,0070 и 0,0161 мг/л соответственно. Полученные значения укладываются в предел допустимых значений. Других восстановительных примесей, таких как свинец, кадмий и титан, в пределах чувствительности не обнаружено (пределы чувствительности по элементам составляют 0,001, 0,0005 и 0,001 мг/л соответственно).

Следует отметить, что условия исследования порошков полых микросфер оксида алюминия были сильно ужесточены (коэффициент аггравации $K=10$). При этом только значение оптической плотности превысило допустимое значение. Данный факт не является отрицательной характеристикой материала, его можно связать с присутствием в образце

частиц размером менее 0,8 мкм. Другие интегральные параметры, изменение pH , концентрация Al, Zn, Cu и Fe находятся в допустимых пределах. Значения концентраций восстановительных примесей – титана, свинца и кадмия – в пределах чувствительности не обнаружены. Необходимо отметить, что пределы обнаружения примесей значительно ниже допустимых значений, что свидетельствует об объективности полученных данных.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о достаточно высокой химической стабильности порошка микросфер оксида алюминия. Анализ токсичности вытяжки полых микросфер Al_2O_3 показал отсутствие гемолитической активности «*invitro*». В качестве подопытного объекта выступали изолированные эритроциты кролика. Значение гемолиза эритроцитов составило $0 \pm 0,02$ % при максимально допустимом значении 2 %. Анализ цитотоксичности показал значение индекса токсичности на уровне 37,4 % при допустимом интервале значений 70-120 %. Исследования проводились на суспензионной культуре подвижных клеток. Полученные результаты представлены в таблице 6.3. По результатам острого токсикологического эксперимента определены органо-соматические показатели подопытных животных (таблица 6.4).

Таблица 6.3 – Анализ гемолитической активности и цитотоксичности

Параметр	Порошок Al_2O_3 , % по массе	Допустимое значение, % по массе
Гемолиз	$0 \pm 0,02$	<2
Цитотоксичность	37,4	70-120

Таблица 6.4 – Результаты острого токсикологического эксперимента

Параметр	Параметры	Контроль	Al_2O_3
Масса тела, г	M	16,8	16,5
	σ	1,64	1,48
	m	0,74	0,66
ОСП (печень), г	M	6,10	6,40
	σ	0,58	0,37
	m	0,26	0,17
ОСП (почки), г	M	13,8	14,4
	σ	0,27	1,22
	m	0,12	0,54
ОСП (селезенка), г	M	4,55	5,10
	σ	0,94	1,24
	m	0,42	0,55

Результаты острого токсикологического исследования показали, что при однократной инъекции вытяжки из порошка Al_2O_3 в брюшину не выявлено летальных случаев среди

подопытных белых мышей, также отсутствуют признаки проявления интоксикации, как в контроле, так и в опыте. Визуальное состояние брюшины и органов подопытных мышей было аналогично контролю и физиологической норме. Отклонений массы тела и ОСП эксперимента по сравнению с контролем не выявлено.

По проведенным исследованиям можно заключить, что порошок из полых микросфер оксида алюминия не обладает гемолитическим воздействием «*invitro*» на изолированные эритроциты кролика. Значение гемолиза не превышает 2 %.

Индекс токсичности вытяжки, который демонстрирует снижение двигательной активности подопытных клеток крупного рогатого скота, у исследуемого порошка Al_2O_3 составил 37,4 %, что значительно ниже допустимого 70-120 %. Такое влияние обусловлено наличием наноразмерных частиц Al_2O_3 в вытяжках, которые препятствуют движению клеток по сравнению с контролем.

Анализ острой токсичности порошка Al_2O_3 показал отсутствие выраженного локально-раздражающего и общетоксического действия.

Порошок полых микросфер Al_2O_3 соответствует санитарно-химическим требованиям, так как в условиях аггравации (коэффициент аггравации $K=10$) основная часть показателей из вытяжек меньше максимально допустимых значений (изменение pH , концентрации Al , Cu , Zn , Fe). Другие показатели (содержание примесей восстановителей, концентрации Ti , Pb , Cd) детектированы в пределах чувствительности определения.

Только один интегральный параметр – максимальное значение оптической плотности – превысил допустимое значение, которое не носит отрицательного характера. Причина этого обусловлена наличием в вытяжках частиц размером менее 0,8 мкм. Однако появление частиц Al_2O_3 в организме может вызвать механическую блокировку лимфоузлов с последующим лимфостазом.

Разработанный порошок полых микросфер Al_2O_3 не токсичен и отвечает требованиям, предъявляемым к материалам медицинского назначения для использования в качестве наполнителя композиционного материала на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) в эндопротезировании.

Таким образом, при дальнейшем использовании в качестве наполнителя композиционного материала на основе СВМПЭ для изготовления чаши эндопротеза необходимо исключить возможность миграции частиц Al_2O_3 из материала в живой организм.

Использование порошка полых микросфер Al_2O_3 позволило повысить механические и трибологические характеристики материалов медицинского назначения в области эндопротезирования, по сравнению с чистым СВМПЭ:

- значение микротвердости композитов на основе СВМПЭ при добавлении 1 % по массе частиц Al_2O_3 увеличивается примерно в два раза по сравнению с СВМПЭ без добавок;
- предел прочности композита возрастает постепенно с увеличением концентрации наполнителя;
- модуль Юнга при содержании наполнителя 1 % по массе увеличивается в 1,4 раза.

При последующем увеличении концентрации значение модуля Юнга практически не меняется. Механизм повышения механических характеристик, как показано в [170], заключается в образовании Ван-дер-Ваальсовых и водородных связей между частицами мелкодисперсного наполнителя и молекулами СВМПЭ.

Следует отметить, что важным параметром для механической совместимости является отношение модуля упругости материала к модулю упругости костной ткани (14-28 ГПа). В случае модифицирования СВМПЭ порошком полых микросфер Al_2O_3 значение отношений модулей упругости наиболее близко к требуемому, по сравнению с такими материалами, как керамические и металлические [171].

Кроме того, при добавлении 1 % по массе Al_2O_3 резко возрастает предел текучести композита.

Керамические частицы препятствуют распространению трещин, при этом происходит увеличение относительного удлинения и увеличение ударной вязкости композита.

Наполнение СВМПЭ частицами оксида алюминия повышает износостойкость композита в 3 раза [172].

Выводы

1 Разработаны основные научно-методические подходы регулирования морфологии, дисперсности и пористости наноструктурных порошковых материалов, получаемых методом ультразвукового распылительного пиролиза (спрей-пиролиза) водных растворов солей металлов путем варьирования ключевых параметров синтеза (температура пиролиза, концентрация раствора и состав соли, наличие добавок).

2 Установлены закономерности формирования под действием высокочастотных ультразвуковых воздействий аэрозолей водных растворов солей в зависимости от концентрации соли в интервале 5-35 % по массе и частоты работы ультразвукового генератора в интервале 1-3 МГц.

3 Установлены последовательности превращений при формировании полых наноструктурных микросфер NiO из исходной капли распыленного солевого раствора и последующего их восстановления до металла, а также закономерности изменения морфологии получаемых полых наноструктурных микросфер никеля, связанные с увеличением среднего размера структурных элементов, составляющих стенки полых микросфер, с 10-20 до 30-60 нм и появлением пор на поверхности микросфер при сохранении неизменным их внешнего диаметра.

4 Предложены модельные представления, описывающие процесс формирования наноструктурных частиц из капель растворов солей металлов в ходе синтеза методом спрей-пиролиза, на основе полученных экспериментальных данных анализа микроструктуры и физико-химических характеристик образцов показана адекватность модельных представлений и возможность регулирования структурных параметров микросфер (диаметр, толщина стенок, средний размер областей когерентного рассеяния) путем изменения условий синтеза.

5 Показана эффективность использования метода спрей-пиролиза для синтеза различных одно- и двухкомпонентных порошковых систем на основе полых наноструктурных микросфер, определены температурные интервалы превращений, позволяющие определять оптимальные условия формирования микросфер на основе Al_2O_3 , NiFe_2O_4 , Ni:MoO_2 , $\text{Ni:MoO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ и Ni_3Fe .

6 Показана перспективность использования полученных микросфер на основе NiO в качестве пигмента специального назначения для высоковязких красок, используемых в сфере защиты документов.

7 Предложено использование порошка полых микросфер оксида алюминия в качестве наполнителя для сверхвысокомолекулярного полиэтилена СВМПЭ, предназначенного для изготовления материалов медицинского назначения.

Список литературных источников

1. Suh W.H., Jang A.R., Suh Y.H., e.a. Porous, hollow, and ball-in-ball metal oxide microspheres: preparation, endocytosis, and cytotoxicity // *Advanced Materials*. – 2006. – V. 18. – № 14. – P. 1832-1837.
2. Chan H.-K. Dry powder aerosol drug delivery – opportunities for colloid and surface scientists // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2006. – V. 284-285. – P. 50-55.
3. Iskandar F. Nanoparticle processing for optical applications – a review // *Advanced Powder Technology*. – 2009. – V. 20. – № 4. – P. 283-292.
4. Bang J.H., Suslick K.S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials // *Advanced Materials*. – 2010. – V. 22. – № 10. – P. 1039-1059.
5. Iskandar F., Nandiyanto A.B.D., Widiyastuti A.B.D. e.a. Production of morphology-controllable porous hyaluronic acid particles using a spray-drying method // *Acta Biomaterialia*. – 2009. – V. 5. – № 4. – P. 1039-1034.
6. Nandiyanto A.B.D., Iskandar F., Okuyama K. Macroporous anatase titania particle: aerosol self-assembly fabrication with photocatalytic performance // *Chemical Engineering Journal*. – 2009. – V. 152. – № 1. – P. 293-296.
7. Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., и др. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. – М., 2007. – 125 с.
8. Vibratory ball or tube mill: patent US 4164328.B02C 17/00 (20060101); B02C 17/14 (20060101); B02C, 241/137, 140, 153, 156, 175; 198/760, 767, 770 / Kausel, et al.; Assignee: Klockner Humboldt Deutz Aktiengesellschaft (DE), Filing date Jul 2, 1976, Filed September 14, 1977.
9. Vibratory mill: patent US 3465974.B02C 17/00 (20060101); B02C 17/14 (20060101); B02C 17/14 (20130101); 241/153 241/175; 241/284; 366/108 / Eckert J.S.; Assignee: Norton Company, Filing date May 13, 1966, Filed September 9, 1969.
10. Vibratory mill: patent US 3392925.B02C 17/14 (20060101); B02C 17/00 (20060101); B02C 17/14 (20130101); 241/175; 451/326 / Moore F.D.; Assignee: U.S. Stoneware Inc., Filing date Feb 14, 1964, Filed Jul 16, 1968.
11. Вибрационная мельница: заявка на патент России № 32224117: МПКВ02С 19/16, дата подачи заявки 29.06.1982.
12. Vibratory grinding mill of the drum type: patent US 3295771.B02C 17/00 (20060101); B02C 17/14 (20060101); B02C 19/00 (20060101); B02C 19/16 (20060101); B02C 17/14

(20130101); B02C 19/16 (20130101); 241/153; 241/171 / Jochem M.H.; Assignee: Kloeckner Humboldt Deutz Ag., Filing date Nov 9, 1964, Filed Jan 3, 1967.

13. Amplifiersystem: patent US 2189849. H03F 1/42 (20060101); H03F 1/34 (20060101); H03F 1/36 (20060101); H03F 1/50 (20060101); H03F 1/36 (20130101); H03F 1/50 (20130101); 330/97; 330/101; 330/107; 330/109; 330/117; 330/122; 330/178; 330/182; 330/81; 330/98 / Wheeler H.A.; Assignee: Hazeltine Corporation, Filing date July 19, 1937, Filed Feb 13, 1940.

14. Method for the treatment of fibre-containing materials in an eccentric vibrating mill: patent EP 0672469.B09B3/00H; C04B20/00F6; B09B3/00; C04B20/0064; B09B3/0066; B09B3/00; C04B20/00; B09B3/00; Eberhard Prof. Dr.-Ing. Gock, Roman Florescu, Wiliamin Dipl.-Min. Betgovargez, Assignee: NIKKA Norddeutsche Isolierwerke GmbH Co. KG., Filing date Mar 8, 1995, Filed Sep 20, 1995.

15. Вибрационная мельница: патент JP 11090257.

16. Установка для измельчения волокнистого материала // Патент Великобритании SU № 1337483. МПК B02C 19/06, 1973.

17. Роторно-вихревая мельница // Патент России № 1618440. 7.01.91. Бюл. № 1 / Кочерга В.И., Веригин А.Н., Ишутин А.Г. и др.

18. Свидетельство России на полезную модель № 2093, 16.05.95. Бюл. № 5.

19. Роторно-вихревой аппарат // Патент России № 2106199.10.03.1998. Бюл. № 7. / Еремин А.Н.

20. Большая Советская Энциклопедия М.: «Советская энциклопедия», 1969-1978.

21. Получение механолегированных порошков в шаровых мельницах и атриторах [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://studopedia.ru/2_9455_poluchenie-mehanolegированных-poroshkov-v-sharovih-melnitsah-i-atritorah.html. – Заглавие с экрана. – (Дата обращения 21.06.2016).

22. Троицкий В.И., Гуров В.С., Берестенко В.И. // Химия высоких энергий. – 1979. – Т. 13. – № 3. – С. 267.

23. Миллер Т.Н., Грабис Я.П. Неорганические наноматериалы // Известия АН СССР. – 1979. – Т. 15. – № 4. – С. 557-595.

24. Косолапова Т.Я., Макаренко Г.Н., Зяткевич Д.П. // Журнал ВХО имени Д.И. Менделеева. – 1979. – Т. 24. – № 3. – С. 228.

25. Миллер Т.Н., Грабис Я.П. Методы получения, свойства и области применения нитридов. – Рига: Зинатие, 1980. – С. 5.

26. Миллер Т.Н. Нитриды – методы получения, свойства и области применения. – Рига: Зинатие, 1984. – Т. 1. – С. 8.

27. Chorley R.W., Lendor P.W. // Advanced Materials. – 1991. – V. 3. – № 10. – P. 474.

28. Uyeda R. // Program Material Science. – 1991. – V. 35. – № 1. – P. 1.
29. Kear B.H., Strutt P.R. // Nanostructured Materials. – 1995. – V. 6. – № 1-4.
30. Рыжонков Д.И., Левина В.В., Дзидзигури Э.Л. Ультрадисперсные системы: получение, свойства, применение. Учебное пособие М.: Учеба, 2010. – 182 с.
31. Wang S., Langrish T. A review of process simulation sand the use of additive sin spray drying // Food Research International. – 2009. – V. 42. – № 1. – P. 13-25.
32. Nandiyanto A.B.D., Okuyama K. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: From the nanometer to submicrometer size ranges // Advanced Powder Technology. – 2011. – V. 1. – P. 19.
33. Iskandar F. Nanoparticle processing for optical applications – a review // Advanced Powder Technology. – 2009. – V. 20. – № 4. – P. 283-292.
34. Мушкамбаров Н.Н. Физическая и коллоидная химия. – М.: Геотар-мед., 2001. – 378 с.
35. Зимон А.Д. Коллоидная химия. – М.: Агар., 2001. – 320 с.
36. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. – М.: Лань, 2003. – 336 с.
37. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1992. – 414 с.
38. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. – Л.: Химия, 1984. – 300 с.
39. Фукс Н.А. Механика аэрозолей. – М., Изд. АН СССР, 1985. – 351 с.
40. Фукс Н.А. Успехи механики аэрозолей. – М., Изд. АН СССР, 1961. – 157с.
41. Rayleigh L. On the pressure developed in a liquid during the collapse of a spherical cavity // The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science. – 1917. – V. 6. – № 34. – P. 94-98.
42. Lang R.J. Ultrasonic atomization of liquids // The Journal of the Acoustical Society of America. – 1962. – V. 34. – P. 6-8.
43. Peskin R.L., Raco R.J. Ultrasonic atomization of liquids // The Journal of the Acoustical Society of America. – 1963. – V. 35. – P. 1378-1381.
44. Jokanovi'c V., Jana'ckovi'c Dj., Spasi'c A.M. e.a. Synthesis and Formation Mechanism of Ultrafine Spherical Al₂O₃ Powders by Ultrasonic Spray Pyrolysis // Materials transactions JIM. – 1996. – V. 37. – P. 627-635.
45. Хмелев В.Н., Шалунов А.В., Шалунова А.В. Ультразвуковое распыление жидкостей. – Бийск: Алт. гос. тех. ун-т, 2010. – 250 с.
46. Карабин А.И. Сжигание жидкого топлива в промышленных установках. – М.: Металлургия, 1966. – 372 с.

47. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р. Химия и технология лакокрасочных материалов и покрытий. Учебное пособие. – Минск: БГТУ, 2007.
48. Boukmouche N., Azzouz N., Bouchamab L. e.a. Supercapitance of MnO_2 films prepared by pneumatic spray method // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2014. – V. 27. – P. 233-239.
49. Ksapabutr B., Nimnuan P., Panapoy M. Dense and uniform NiO thin films fabricated by one-step electrostatic spray deposition // *Materials Letters*. – 2015. – V. 153. – P. 24-28.
50. Huang S., Wang Z., Yao W. e.a. Tribological evaluation of contact charged electrostatic spray lubrication as a new near dry machining technique // *Tribology International*. – 2015. – V. 91. – P. 74-84.
51. Yuan L. Ignition of hydraulic fluid sprays by open flames and hot surfaces // *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*. – 2006. – V. 19. – P. 353-361.
52. Marchant J.A., Green R. An electrostatic charging system for hydraulic spray nozzles // *Journal of agriculture engineering research*. – 1982. – V. 27. – P. 309-319.
53. Jing-Song G., Wei-Biao F. The experimental study on the flow characteristics for a swirling gas – liquid spray atomizer // *Applied Thermal Engineering*. – 2007. – V. 27. – P. 2886-2892.
54. Tratnig A., Brenn G., Strixner T. e.a. Characterization of spray formation from emulsions by pressure-swirl atomizers for spray drying // *Journal of Food Engineering*. – 2009. – V. 95. – P. 126-134.
55. Hede P.D., Bach P., Jensen A.D. Two-fluid spray atomization and pneumatic nozzles for fluid bed coating/agglomeration purposes: A review // *Chemical Engineering Science*. – 2008. – V. 63. – P. 3821-3842.
56. Girtan M., Cachet H., Rusua G.I. On the physical properties of indium oxide thin films deposited by pyrosol in comparison with films deposited by pneumatic spray pyrolysis // *Thin Solid Films*. – 2003. – V. 427. – P. 406-410.
57. Jian-bin X., Chun-ming W., Guo-yi Q. e.a. AgNi_{15} composite particles prepared by ultrasonic arc spray atomization method Trans // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2014. – V. 24. – P. 3556-3561.
58. Freitas S., Merkle H.P., Gander B. Ultrasonic atomization into reduced pressure atmosphere-envisaging aseptic spray-drying for microencapsulation // *Journal of Controlled Release*. – 2004. – V. 95. – P. 185-195.
59. Iskandar F., Lenggoro I.W., Xia B. e.a. Functional nanostructured silica powders derived from colloidal suspensions by sol spraying // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2001. – V. 3. – № 4. – P. 263-270.

60. Zbicinski I., Delag A., Strumillo C. e.a. Advanced experimental analysis of drying kinetics in spray drying // *Chemical Engineering Journal*. – 2002. – V. 86. – № 1-2. – P. 207-216.
61. Abdullah M., Iskandar F., Shibamoto S. e.a. Preparation of oxide particles with ordered macropores by colloidal templating and spray pyrolysis // *Acta Materialia*. – 2004. – V. 52. – № 17. – P. 5151-5156.
62. Johannessen T., Mosleh M., Johansen J. Flame Synthesis of Nanoparticles: Applications in Catalysis and Product // *Process Engineering*. – 2004. – V. 82. – № 11. – P. 1444-1452.
63. Hafshejani L.D., Tangsir S., Koponen H. e.a. Synthesis and characterization of Al_2O_3 nanoparticles by flame spray pyrolysis (FSP) – Role of Fe ions in the precursor // *Powder Technology*. – 2016. – V. 298. – P. 42-49.
64. Yildirim S., Yurddaskal M., Dikici T. e.a. Structural and luminescence properties of undoped Nd^{3+} and Er^{3+} doped TiO_2 nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis method // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – P. 10579-10586.
65. Kozhukharov V., Braskova N., Machkova M. e.a. Ultrasonic spray pyrolysis for powder synthesis // *Solid State Phenom.* – 2003. – V. 90-91. – P. 553-558.
66. Suzuki T., Itatani K., Aizawa M. Sinterability of spinel (MgAl_2O_4) – zirconia composite powder prepared by double nozzle ultrasonic spray pyrolysis // *Journal of the European Ceramic Society*. – 1996. – V. 16. – P. 1171-1178.
67. Alper. A.M., McNally R.N., Ribbe P.H. e.a. The system $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1962. – V. 45. – P. 263-268.
68. Cooper, S.C. & Hodson, P.T.A. Magnesia-magnesium aluminate spinel as a refractory // *J. British Ceramic*. – 1982. – V. 81. – P. 121-128.
69. Maschio R.D., Fabbr B., Fiori C. Industrial applications of refractories containing magnesium aluminate spinel. // *Industrial Ceramics*. – 1988. – V. 8. – P. 121-126.
70. Seiyama T., Yamazoe N., Arai H. Ceramic humidity sensors // *Sensors and Actuators*. – 1983. – V. 4. – P. 85-96.
71. Shimizu Y., Arai H., Seiyama T. Theoretical studies on the impedance-humidity characteristics of ceramic humidity sensors // *Sensors and Actuators*. – 1985. – V. 7. – P. 11-22.
72. Gusmano G., Montesperelli G., Traversa E. e.a. Microstructure and electrical properties of MgAl_2O_4 thin films for humidity sensing // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1993. – V. 76. – P. 743-750.
73. Seo-Yong C., In-Tae K., Dong-Young K. Effects of H_2O_2 on the morphology of ZrO_2 powder prepared by ultrasonic spray pyrolysis // *Materials Letters*. – 1997. – V. 32. – P. 272-273.
74. Jong Ho L., Kyeong Y.J., Seung B.P. Modification of Titania Particles by Ultrasonic Spray Pyrolysis of Colloid // *Journal of Materials Science*. – 1999. – V. 34. – P. 4089-4093.

75. Panatarani C., Lenggoro I.W., Okuyama K. Synthesis of single crystalline ZnO nanoparticles by salt-assisted spray pyrolysis // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2003. – V. 5. – P. 47-53.
76. Shenglei C., Osamu S., Kazuo S. e.a. Particle structure control through intraparticle reactions by spray pyrolysis // *Journal of Aerosol Science*. – 1998. – V. 29. – P. 271-278.
77. Lanfredi S., Storti F., Simões L.P.M. e.a. Synthesis and structural characterization of calcium titanate by spray pyrolysis method // *Materials Letters Volume*. – 2017. – V. 201. – P. 148-151.
78. Weifang H., Zhiyan M., Shicai L. e.a. Highly-dispersible boron nitride nanoparticles by spray drying and pyrolysis // *Ceramics International*. – 2017. – V. 43. – № 13. – P. 10192-10200.
79. Jung H.K., Kyung M.J., Jin-Sung P. e.a. Excellent Li-ion storage performances of hierarchical SnO-SnO₂ composite powders and SnO nanoplates prepared by one-pot spray pyrolysis // *Journal of Power Sources*. – 2017. – V. 359. – P. 363-370.
80. Manas P., Wan L., Yongheng Z. e.a. Scalable synthesis of mesoporous titania microspheres via spray-drying Method // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2016. – V. 479. – P. 150-159.
81. Waldron K., Wu Z.X., Wu W. e.a. Formation of uniform large SBA-15 microspheres via spray drying // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2014. – V. 2. – P. 19500-19508.
82. Boissiere C., Grosso D., Amenitsch H. e.a. First in-situ SAXS studies of the mesostructuration of spherical silica and titania particles during spray-drying process // *Chemical Communications*. – 2003. – P. 2798-2799.
83. Vehring R. Pharmaceutical particle engineering via spray drying // *Pharmaceutical Research*. – 2008. – V. 25. – № 5. – P. 999-1022.
84. Widiyastuti W., Wang W.N., Lenggoro I.W. e.a. Simulation and experimental study of spray pyrolysis of polydispersed droplets // *Journal of Materials Research*. – 2007. – V. 22. – № 7. – P. 1888-1898.
85. Okuyama K., Abdullah M., Lenggoro I.W. e.a. Preparation of functional nanostructured particles by spray drying // *Advanced Powder Technology*. – 2006. – V. 17. – № 6. – P. 587-611.
86. Chang H.W., Okuyama K. Optical properties of dense and porous spheroids consisting of primary silica nanoparticles // *Journal of Aerosol Science*. – 2002. – V. 33. – № 12. – P. 1701-1720.
87. Nandiyanto A.B.D., Hagura N., Iskandar F. e.a. Design of a highly ordered and uniform porous structure with multisized pores in film and particle forms using a template-driven self-assembly technique // *Acta Materialia*. – 2010. – V. 58. – № 1. – P. 282-289.

88. Yun X., Toivo T.K. Droplet evaporation and solute precipitation during spray pyrolysis // *Journal of aerosol science*. – 1993. – V. 24. – P. 893-908.
89. Manas P., Wan L., Yongheng Z. Scalable synthesis of mesoporous titania microspheres via spray-drying Method // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2016. – V. 479. – P. 150-159.
90. Nandiyanto A.B.D., Kaihatsu Y., Iskandar F. e.a. Rapid synthesis of a BN/CNT composite particle via spray routes using ferrocene/ethanol as a catalyst/carbon source // *Materials Letters*. – 2009. – V. 63. – P. 1847-1850.
91. Iskandar F. Nanoparticle processing for optical applications – A review // *Advanced Powder Technology*. – 2009. – V. 20. – P. 283-292.
92. Ogi T., Kaihatsu Y., Iskandar F. e.a. Synthesis of nanocrystalline GaN from Ga₂O₃ nanoparticles derived from salt-assisted spray pyrolysis // *Advanced Powder Technology*. – 2009. – V. 20. – P. 29-34.
93. Mikrajuddin, Iskandar F., Okuyama K. e.a. Stable photoluminescence of zinc oxide quantum dots in silica nanoparticles matrix prepared by the combined sol-gel and spray drying method // *Journal of Applied Physics*. – 2001. – V. 89. – P. 6431-6434.
94. Iskandar F., Khairurrijal, Okuyama K. In situ production of spherical silica particles containing self-organized mesopores // *Nano Letters*. – 2001. – V. 1. – P. 231-234.
95. Iskandar F., Chang H.W., Okuyama K. Preparation of microencapsulated powders by an aerosol spray method and their optical properties // *Advanced Powder Technology*. – 2003. – V. 14. – № 3. – P. 349-367.
96. Iskandar F., Kim S.G., Nandiyanto A.B.D. e.a. Direct synthesis of hBN/MWCNT composite particles using spray pyrolysis // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 471. – № 1-2. – P. 166-171.
97. Gharsallaoui A., Roudaut G.I., Chambin O. e.a. Applications of spray-drying in microencapsulation of food ingredients: an overview // *Food Research International*. – 2007. – V. 40. – № 9. – P. 1107-1121.
98. Iskandar F., Chang H., Okuyama K. Preparation of microencapsulated powders by an aerosol spray method and their optical properties // *Advanced Powder Technol.* – 2003. – V. 14. – № 3. – P. 349-367.
99. Tamaekong N., Liewhiran C., Wisitsoraat A. e.a. Flame-Spray-Made Undoped Zinc Oxide Films for Gas Sensing Applications // *Sensors*. – 2010. – V. 10. – № 3. – P. 7863-7873.
100. Nunes P., Fernandes B., Fortunato E. e.a. Performances presented by zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis // *Thin Solid Films*. – 1999. – V. 337. – P. 176-179.

101. Fauzia V., Yusnidar M.N., Lalasari L.H. e.a. High figure of merit transparent conducting Sb-doped SnO₂ thin films prepared via ultrasonic spray pyrolysis // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – V. 720. – P. 79-85.
102. Gupta S., Yadav B.C., Dwivedi P.K. e.a. Microstructural, optical and electrical investigations of Sb-SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis // *Materials Research Bulletin*. – 2013. – V. 48. – P. 3315-3322.
103. Yao P. Effects of Sb doping level on the properties of Ti/SnO₂-Sb electrodes prepared using ultrasonic spray pyrolysis // *Desalination*. – 2011. – V. 267. – P. 170-174.
104. Singh R., Kumar M., Shankar S. e.a. Effects of Sb, Zn doping on structural, electrical and optical properties of SnO₂ thin films // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2015. – V. 31. – P. 310-314.
105. Babar A.R., Rajpure K.Y. Effect of intermittent time on structural, optoelectronic, luminescence properties of sprayed antimony doped tin oxide thin films // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2015. – V. 112. – P. 214-220.
106. Gürakar S., Serin T., Serin N. Studies on optical properties of antimony doped SnO₂ films // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – V. 352. – P. 16-22.
107. Wongcharoen N., Gaewdang T. Co-existence of F and Sb dopants in transparent conducting SnO₂ thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis method // *Proceedings of ISES World Congress 2007: Solar Energy and Human Settlement*. – 2009. – V. 1-5. – P. 1269-1274.
108. Ramírez E.A., Ramírez A.G. Gordillo G. Cu₂ZnSnS₄ films grown in one-step process by spray pyrolysis with improved properties // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2017. – V. 67. – P. 110-117.
109. Katagiri H., Jimbo K., Yamada S. e.a. Enhanced Conversion Efficiencies of Cu₂ZnSnS₄-Based Thin Film Solar Cells by Using Preferential Etching Technique // *Appl. Phys. Express*. – 2008. – V. 1. – P. 201.
110. Barkhouse D.A.R., Gunawan O., Gokmen T. e.a. Device characteristics of a 10.1 % hydrazine-processed Cu₂ZnSn(S₂Se)₄ solar cell // *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. – 2012. – V. 20. – P. 6.
111. Todorov T.K., Tang J., Bag S. e.a. Beyond 11 % efficiency: Characteristics of state-of-the-art Cu₂ZnSn(S₂Se)₄ Solar Cells // *Advanced Energy Materials*. – 2013. – V. 3. – P. 34.
112. Menaka S.M., Umadevi G., Manickam M. Effect of copper concentration on the physical properties of copper doped NiO thin films deposited by spray pyrolysis // *Materials Chemistry and Physics*. – 2017. – V. 191. – P. 181-187.

113. Рынок микросфер поделен между тремя крупными игроками [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://himprom.ua/rynok-mikrosfer-podelen-mezhdu-tremya-krupnymi-igrokami-new5357> . Заглавие с экрана. – (Дата обращения 21.06.2016).
114. Российские производители алюмосиликатных микросфер [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.marketvision.ru/db/aluminosilicate-microspheres-producers/> . Заглавие с экрана. – (Дата обращения 21.06.2016).
115. Cenospheres (Aluminosilicate Microspheres) // Tradekey. – URL: <http://www.tradekey.com/product-free/Cenospheres-aluminosilicate-Microspheres--6679589.html> . – (Дата обращения 21.06.2016).
116. Алюмосиликатная микросфера [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.nelikvidi.com/item/615163-aljumosilikatnaja_mikrosfera.html . Заглавие с экрана. – (Дата обращения 21.06.2016).
117. Микросфера и микрошарики [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://inoteck.net/produkciya> . Заглавие с экрана. – (Дата обращения 21.06.2016).
118. Toniolo J.C., Bonadiman R., Oliveira L.L. e.a. Synthesis of Nanocrystalline Nickel Oxide Powders via Glycine-Nitrate Combustion // Southern Brazilian Journal of Chemistry. – 2005. – V. 13. – № 13.
119. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: МИСиС, 2002.
120. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Наука, 1961.
121. Рябошапка К.П. Физика рассеяния рентгеновских лучей деформированными кристаллами. – Киев: Наукова думка, 1993.
122. Ланина С.Я. Методологические и методические вопросы гигиены и токсикологии полимерных материалов и изделий медицинского назначения. – М.: Научный обзор, 1982. – С. 61-86.
123. ГОСТ Р ИСО 10993. Оценка биологического действия медицинских изделий: Ч.9. Основные принципы идентификации и количественного определения потенциальных продуктов деструкции. Приложение В.2. Определение концентраций растворенных форм металлов в водной вытяжке, 2 %-ной лимонной кислоте и физиологическом растворе методом атомно-абсорбционной спектроскопии (в пламени и электротермическая атомизация в графитовой печи). – М., 2010.
124. Ермаченко Л.А., Атомно-абсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях. Методическое пособие под ред. – Чебоксары, 1997, – С. 10-61.

125. ГОСТ Р 50855-96. Контейнеры для крови и ее компонентов. Требования химической и биологической безопасности и методы испытаний. – М., 1996.
126. Некрасов Н.Н. Основы общей химии. – М.: Химия, 1967. – С. 194-197.
127. Helium: the essentials // WebElements. – URL: <https://www.webelements.com/helium/> (Дата обращения 03.03.2017)
128. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. – М.: Химия, 2000. – 481 с.
129. Gusev A.I., Rempel A.A. Nanocrystalline Materials // Cambridge: Cambridge International Science Publishing. – 2004.
130. Нохрин А.В. Эффект ускорения зернограничной диффузии при рекристаллизации в субмикроструктурных металлах и сплавах, полученных методом интенсивного пластического деформирования // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38. – № 13.
131. Морозов И.Д., Трусков Л.И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. – М.: Энергоатомиздат, 1954.
132. Кнунянц И.Л., Зефирова И.С., Кулов Н.Н. и др. Химическая энциклопедия: Советская энциклопедия. – М.: Редкол, 1992. – Т. 3. – 639 с.
133. Никольский Б.П., Григоров О.Н., Позин М.Е. др. Справочник химика. – Л.: Химия, 1971. – Т. 2. – 1168 с.
134. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. и др. Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
135. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Химия металлов. – М.: Мир, 1972. – Т. 2. – 871 с.
136. Mikulia E., Migdał-Mikulia A., Chyży R. e.a. Melting and thermal decomposition of $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ // Thermochimica Acta. – 2001. – V. 370. – P. 65-71.
137. Яблоков В.А., Зеляев И.А., Митрофанова С.В. и др. Исследование скорости термического разложения глицина, аланина и серина // Журнал общей химии. – 2009. – Т. 79. – № 8. – С. 1344-1346.
138. Jie L., Zhiyong W., Xi Y. Evaluate the pyrolysis pathway of glycine and glycylglycine by TG-FTIR // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2007. – V. 80. – P. 247-253.
139. Toniolo J.C., Bonadiman R., Oliveira L.L., e.a. Synthesis of Nanocrystalline Nickel Oxide Powders via Glycine-Nitrate Combustion // Southern Brazilian Journal of Chemistry. – 2005. – V. 13. – P. 53-61.
140. Deganello F., Marci G., Deganello G. Citrate-nitrate auto-combustion synthesis of perovskite-type nanopowders: A systematic approach // Journal of the European Ceramic Society. – 2009. – № 29. – P. 439-450.

141. Krstajić N.V., Gajić-Krstajić Lj., Lačnjevac U., e.a. Non-noble metal composite cathodes for hydrogen evolution. Part I: The Ni-MoO_x coatings electrodeposited from Watt's type bath containing MoO₃ powder particles // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36. – № 11. – P. 6441-6449.
142. Krstajić N.V., Lačnjevac U., Jović B.M. e.a. Non-noble metal composite cathodes for hydrogen evolution. Part II: The Ni-MoO₂ coatings electrodeposited from nickel chloride – ammonium chloride bath containing MoO₂ powder particles // International Journal of Hydrogen Energy. – 2011. – V. 36. – № 11. – P. 6450-6461.
143. Sconce J.S. Chlorine, its manufacture, properties and uses // Reinhold Publishing Corporation, Chapman & Hall. – New York, London, 1962.
144. Jovic V.D., Lacnjevac U.C., Jovic B.M. Ni-MoO₂ composite cathodes for hydrogen evolution in alkaline solution. Effect of aging of the electrolyte for their electrodeposition // Journal of the Serbian Chemical Society. – 2013. – V. 78. – № 5. – P. 689-700.
145. Hanafi Z.M., Hilla M.A., Askar M.H. The thermal decomposition of ammonium heptamolybdate // Thermochimica Acta. – 1981. – V. 45. – № 3. – P. 221-232.
146. Hanafi Z.M., Khilla M.A., Askar M.H. / The thermal decomposition of ammonium heptamolybdate // Thermochimica Acta. – 1981. – V. 45. – № 3. – P. 221-232.
147. ASTMINTERNATIONAL [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.astm.org/>. – Заглавие с экрана. – (Дата обращения 21.06.2016).
148. Neamt B.V., Chicinas I., Isnard O., e.a. Magnetic properties of nanocrystalline Ni₃Fe compacts prepared by spark plasma sintering // Intermetallics. – 2013. – V. 35. – № 5. – P. 98-103.
149. Yoshizawa Y, Oguma S, Yamauchi K. New Fe-based soft magnetic alloys composed of ultrafine grain structure // Journal of Applied Physics. – 1988. – V. 64. – P. 6044-6046.
150. Herzer G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets // IEEE Trans Magn. – 1990. – V. 26. – P. 1397-1402.
151. Prica C.V., Marinca T.F., Popa F. e.a. Synthesis of nanocrystalline Ni₃Fe powder by mechanical alloying using an extreme friction mode // Advanced Powder Technology. – 2016. – V. 27. – P. 395-402.
152. Chinnasamy C.N., Narayanasamy A., Chattopadhyay K. e.a. Magnetic properties of mechanically alloyed nanocrystalline Ni₃Fe // Nanostructured Materials. – 1999. – V. 12. – P. 1-4.
153. Frase N.H., Shull R.D., Hong L.B. e.a. Soft magnetic properties of nanocrystalline Ni₃Fe and Fe₇₅Al_{12.5}Ge_{12.5} // Nanostructured Materials. – 1999. – V. 11. – P. 987-993.
154. Chinnasamy C.N., Narayanasamy A., Chattopadhyay K. e.a. Order-desorder studies and magnetic properties of mechanically alloyed nanocrystalline Ni₃Fe alloy // Materials Science and Engineering: A. – 2001. – V. 304-306. – P. 408-412.

155. Sparchez Z., Chicinas I., Isnard O. e.a. Mechanical alloying of Ni₃Fe in the presence of Ni₃Fe nanocrystalline germs // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2007. – V. 434-435. – P. 485-488.
156. Chicinas I., Pop V., Isnard O. e.a. Synthesis and magnetic properties of Ni₃Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2003. – V. 352. – P. 34-40.
157. Neamtu B.V., Chicinas I., Isnard O., e.a. Influence of wet milling conditions on the structural and magnetic properties of Ni₃Fe nanocrystalline intermetallic compound // *Intermetallics*. – 2011. – V. 19. – P. 19-25.
158. Neamtu B.V., Isnard O., Chicinas I., e.a. Influence of benzene on the Ni₃Fe nanocrystalline compound formation by wet mechanical alloying: an investigation combining DSC, X-ray diffraction, mass and IR spectrometries // *Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – V. 125. – P. 364-369.
159. Liu Y., Zhang J., Yu L. e.a. Magnetic and frequency properties for nanocrystalline Fe-Ni alloys prepared by high-energy milling method // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2005. – V. 285. – P. 138-144.
160. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В. и др. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. – Л.: Наука, 1969. – 715 с.
161. Geng B.Q., Man Y.Q., Xu S.T. e.a. High magnetic performance of cobalt ferrite and anomalous magnetizing behavior of CoFe₂/oxide derived from ferrite // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – P. 317-324.
162. Laipan M., Zhu R., Zhu J. e.a. Visible light assisted Fenton-like degradation of Orange II on Ni₃Fe/Fe₃O₄ magnetic catalyst prepared from spent FeNi layered double hydroxide // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2016. – V. 415. – P. 9-16.
163. Sun X., Zhu X., Ruan Y.R. e.a. NiFe₂ and its nitride γ -NiFe₂N derived from NiFe₂O₄: Magnetostriction, thermal expansion, resistivity and corrosion resistance // *Materials Research Bulletin*. – 2017. – V. 89. – P. 245-252.
164. ГОСТ 19693-74. Материалы магнитные. Термины и определения, М.: Издательство стандартов, 1974.
165. Орлова О.В., Фомичева О.В., Окунчиков А.З. и др. Технология лаков и красок. Учебное пособие для техникумов. – М.: Химия, 1980.
166. Козулин Н.А., Горловский И.А. Оборудование заводов лакокрасочной промышленности. – Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1959.

167. Xiong L., Xiong D.S., Jin J.B. Study on Tribological Properties of Irradiated Crosslinking UHMWPE Nano-Composite // Journal of Bionic Engineering. – 2009. – V. 6. – P. 7-13.
168. ГОСТ 12.1.007-76. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. М.: Стандартинформ 2007.
169. ГОСТ 17.4.1.02-83 Охрана природы (ССОП). Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. М.: Стандартинформ 2005.
170. Xiong D.S., Lin J.M., Fan D.L. Wear properties of nano- Al_2O_3 /UHMWPE composites irradiated by gamma ray against a CoCrMo alloy // Biomedical Materials. – 2006. – V. 1. – P. 175-179.
171. Yamada H. Strength of Biological Materials. – Baltimore: Williams & Wilkins; 1970. – P. 106-137.
172. Сенатов Ф.С. Микроструктура и свойства композитов медицинского назначения на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена: Диссертация на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук: 01.04.07/Ф.С. Сенатов. – М., 2013, – 104 с.

Приложение А

ООО «Функциональные наноматериалы»
119017 г. Москва,
Малый Толмачёвский переулок
М., 8/11 стр.3, эт.1/ком.101

Генеральный директор
ООО «Функциональные материалы»
Лысов Д.В.
Дата 12.01.2017



АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы
соискателя НИТУ МИСиС Юдина Андрея Григорьевича

1. Диссертационная работа «Формирование наноструктурных оксидных и металлических микросфер в процессе спрей-пиролиза аэрозолей растворов солей» выполнена Юдиным Андреем Григорьевичем

В результате проведенных исследований автором была разработана методика синтеза полых наноструктурных микросфер NiO диаметром 0,5 – 10 мкм. Полые микросферы оксида никеля используются в качестве пигмента специального назначения для повышения степени наполнения и равномерности распределения наполнителя, диспергируемых по объему органической матрицы высоковязких красок, с применением валковых аттриторных устройств.

2. Результаты работы представляют собой использование наработанной опытной партии порошков наноструктурных полых микросфер NiO в качестве пигмента специального назначения для органических матриц высоковязких красок.

Результаты работы включают используемые методики синтеза полых наноструктурных микросфер оксида никеля синтезированных методом спрей-пиролиза с использованием высокоинтенсивного ультразвукового воздействия. А также повышения степени наполнения.

3. Анализ диспергирования полых наноструктурных микросфер NiO по объему органической матрицы высоковязких красок показал сокращение времени обработки красок 30 %, снижает износ валков краскотерок на 25 %.

Ведущий эксперт

A handwritten signature in blue ink, belonging to Muratov D.S.

Муратов Д.С.