

Московский государственный университет

им. М.В.Ломоносова

Химический факультет

кафедра радиохимии

Баронов Сергей Борисович

Самоорганизация наночастиц оксида
алюминия, приводящая к образованию
макротрубок

Дипломная работа

Научный руководитель:

к.х.н., доцент С.С.Бердонос

Москва – 2001

Содержание

1. Введение	4
2. Литературный обзор	6
2.1. Введение	6
2.2. Полые микрочастицы	9
2.2.1. Экспериментальное получение полых микрочастиц	9
2.2.1.1. Получение полых микрочастиц за счет пиролиза вещества, содержащегося в микрокаплях раствора	10
2.2.1.2. Получение полых микрочастиц за счет химического взаимодействия на границе микрокапель с окружающим микрокапли газом, паром или раствором	12
2.2.1.3. Получение полых частиц за счет использования эмульсий и золь-гель метода	14
2.2.1.4. Другие приемы получения полых микрочастиц	15
2.3. Получение полых макрочастиц	16
2.4. Важнейшие особенности свойств полых микрочастиц	18
2.5. Подходы к моделированию формирования полых частиц	20
2.6. Влияние образования полых частиц на свойства дисперсных фаз	23
2.7. Некоторые физико-химические свойства оксида и хлорида алюминия	26
2.7.1. Хлорид алюминия	26
2.7.2. Оксид алюминия	27
3. Экспериментальная часть	29
3.1. Приготовление трубчатых макрочастиц	29
3.1.1. Синтез исходного безводного хлорида алюминия	29
3.1.2. Получение трубчатых частиц	30

3.1.3. Определение количества воды, поглощенной исходным AlCl_3 из влажного воздуха	32
3.1.4. Энергодисперсионный локальный анализ полученных материалов	34
3.1.5. Исследование скорости гидролиза AlCl_3	35
3.1.6. Влияние примесей на образование трубчатых частиц	38
3.1.7. Опыты с $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также безводными FeCl_3 , ZrCl_4 , CrCl_3 и GaCl_3	41
3.1.8. Опыты по получению макротрубок оксида алюминия в вакууме	41
3.2. Исследование строения и свойств макротрубок	42
3.2.1. Сканирующая электронная микроскопия	42
3.2.2. Трансмиссионная электронная микроскопия	47
3.2.3. Атомно-силовая микроскопия	48
3.2.4. Определение удельной поверхности материала шихты методом тепловой десорбции азота	50
3.2.5. Рентгенофазовый анализ	52
3.2.6. Исследование спектров ЯМР (^{27}Al и ^1H)	54
3.2.7. ИК-спектроскопия	58
4. Обсуждение результатов	59
4.1. Состав и морфология полученных частиц в форме полых трубок	59
4.1.1. Химический и фазовый состав	59
4.1.2. Морфология и внутреннее строение макротрубок	60
4.2. Модель образования трубчатых частиц	65
4.3. Оценка размера первичных наночастиц оксида алюминия	68
4.4. Возможные применения трубчатых макрочастиц	69
4.5. Другие возможные формы самоорганизации аморфного оксида алюминия	70
4.6. Перспективы получения трубчатых частиц из других соединений	72
5. Выводы	73
6. Список литературы	74

1. Введение

В последние годы достигнуты впечатляющие успехи в понимании и использовании эффекта самоорганизации в различных химических системах. Особенно большой интерес вызывают работы, посвященные получению и исследованию наночастиц из углерода – сферических и трубкообразных фуллеренов. Примечательно, что если на первом этапе изучения различных формирований из атомов углерода речь шла о получении частиц с размерами, не превышающими нескольких нанометров, то к настоящему времени появились сообщения, в которых говорится о получении полых трубок из углерода длиной до нескольких миллиметров.

Можно также отметить постоянно растущий интерес исследователей к получению дисперсных фаз, состоящих из полых твердых микрочастиц (похожих на отвердевшие мыльные микропузыри). Образование таких полых микрочастиц часто можно рассматривать как результат самоорганизации наночастиц соответствующих твердых фаз, возникающих и взаимодействующих между собой в условиях избытка подводимой извне тепловой энергии.

Оказалось, что во многих случаях (при формировании дисперсных фаз за счет нагревания микрокапель различных растворов, переносимых с током газа; при смешивании жидких реагентов в условиях облучения зоны их взаимодействия УЗ-полем и др.) образующиеся за счет различных физико-химических процессов твердые дисперсные фазы состоят преимущественно не из сплошных, а из полых частиц. Образование таких полых микрочастиц объясняется процессами самоорганизации первоначально возникающих твердых частиц наноразмеров (снижением поверхностной энергии при

направленном срастании наночастиц, существованием определенных кристаллографических ориентаций и др.).

При всем многообразии дисперсных фаз, состоящих из полых микрочастиц, можно отметить, что их образование всегда связано с наличием градиента концентраций или температур на границе «капля исходного раствора – окружающая среда», и размеры полых частиц задаются размерами этих капель. В случае же роста углеродных трубок механизм образования полых частиц иной и связан с последовательным присоединением атомов из окружающей среды к растущему слою.

Но нельзя ли подобрать такой неуглеродный объект, формирование полых частиц которого происходило бы не за счет последовательного присоединения отдельных атомов, а путем плотного срастания первичных наночастиц твердой фазы? Можно предположить, что таким объектом может быть оксид алюминия, формирующийся в газовой фазе за счет гидролиза паров какого-либо летучего соединения алюминия. Связь между атомами в оксиде алюминия носит не чисто ионный характер, и можно ожидать, что определенная направленность связей, свойственная для этого соединения, обеспечит плотное срастание первичных наночастиц и позволит получить полые частицы из оксида алюминия сравнительно больших размеров.

Выполненные эксперименты с парами хлорида алюминия, которые мы подвергали гидролизу при сравнительно небольшом нагревании, показали, что таким путем с хорошей воспроизводимостью действительно можно получить полые частицы из оксида алюминия. Удивительным оказалось то, что образующиеся полые частицы имели вид трубок с довольно ровными стенками и достигали огромных (по масштабам нанотехнологий) размеров – до нескольких сантиметров в длину и до десятых долей миллиметра по внешнему диаметру. При этом формирование таких трубок (которые мы назвали макротрубками) происходило всего за несколько минут.

Данная дипломная работа посвящена получению за счет процессов самоорганизации с участием первичных наночастиц Al_2O_3 макротрубок из оксида алюминия и их физико-химическому изучению.

2. Литературный обзор

2.1. Введение

Важное практическое значение твердых дисперсных фаз обуславливает постоянный интерес исследователей к выявлению механизма их образования (нуклеации, последующего роста нуклов, агрегации, агломерации и старения). При этом длительное время господствовала модель, согласно которой каждая отдельная образовавшаяся из раствора или пара в результате каких-либо физико-химических процессов твердая микрочастица представляет собой или сплошное твердое тело, содержащее то или иное количество различных дефектов (от нульмерных до трехмерных включений маточной среды), или порозный конгломерат таких частиц. В частности, обычно предполагалось, что сплошные микрочастицы возникают вне зависимости от того, при каких исходных пересыщениях они возникали и каким физико-химическим воздействиям они впоследствии подвергались.

Однако в последние 10-15 лет результаты экспериментальных исследований (стимулированные, в частности, наблюдениями за поведением атмосферных аэрозолей) показали, что отдельные частицы твердых дисперсных фаз, образующиеся в условиях градиентов температуры и концентраций, на самом деле часто представляют собой микротела, полые внутри и покрытые снаружи твердой коркой. К обнаружению полых микрочастиц (частиц с максимальным внешним размером от десятков микрон до десятых долей микрона и менее) привели, во-первых, анализ снимков дисперсных фаз, полученных методами электронной микроскопии «на отражение» и «на просвет», а также атомно-силовой микроскопии (см., например, [1-8]) и, во-вторых, эксперименты по определению эффективной плотности порошков из

таких частиц и по исследованию скорости оседания подобных частиц из газовой фазы. В отдельных случаях образование полых микрочастиц миллиметровых размеров удалось обнаружить с использованием оптической микроскопии [9,10].

Из полученных результатов следует, что строение некоторых микрочастиц дисперсной фазы (а иногда — практически всех, полученных в данных условиях) напоминает скорлупу маленького ореха, в котором отсутствует ядро. Снаружи частица содержит порозную (по отношению к газу или жидкости) или сплошную механически довольно прочную твердую корку, а внутри каждая микрочастица полая (рис.1). Толщина корки составляет от сотых долей микрона до нескольких микрон, а внешний размер полой частицы может быть от нескольких десятков нанометров до нескольких десятков и сотен микрон. Материал корки может быть аморфным, мелкокристаллическим, а может представлять собой и полый монокристалл.

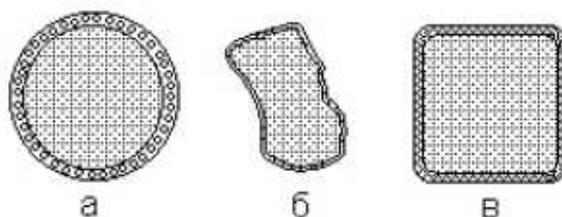


Рис. 1. Схемы полых микрочастиц

а - шарообразная полая частица со сплошными стенками,

б - бесформенная полая частица с порозными стенками,

в - ограненная полая частица, стенки которой состоят из микрокристаллов

Форма полых микрочастиц часто близка к сферической, в связи с чем в англоязычной литературе для их обозначения используют термин *hollow spheres* («полые сферы»). Следует, однако, иметь в виду, что в настоящее время этим термином часто обозначают не только те микрочастицы, форма которых действительно строго сферическая, но и полые частицы практически любой формы.

Особенно широко распространено образование твердых дисперсных фаз из полых микрочастиц при их получении из газовой (паровой) фазы за счет пиролиза вещества, содержащегося в полученных тем или иным путем

микрокаплях раствора этого вещества. Возможно также получение полых частиц и другими путями, например, при быстром смешивании двух растворов или раствора и высаливателя.

В данном обзоре сделана попытка обобщить имеющийся к настоящему времени экспериментальный материал по процессам самоорганизации, приводящим к образованию полых микрочастиц, и моделям их образования.

Нужно отметить, что значительное число работ, опубликованных в литературе, посвящено образованию полых микрочастиц из различных органических (полимерных) материалов. Формирование таких микрочастиц — это широко распространенный прием микрокапсулирования, применяемый прежде всего по отношению к лекарственным препаратам, при приготовлении красителей, наполнителей бумаги и т.д. Микрокапсулированию с применением различных эмульсий и растворов органических веществ посвящена обширная литература (см. например, [11, 12] и др.). Поэтому в данном обзоре микрокапсулирование, связанное с использованием полимерных органических веществ, не рассмотрено. Также не обсуждены вопросы, связанные с получением в виде полых сфер различных белковых макромолекул (соответствующие данные об этом приведены, например, в работах [13, 14] и др.).

Не включены в данный обзор и работы по получению и исследованию свойств различных фуллеренов. Фуллерены — наночастицы, полые по своей природе, и в ином виде приготовлены быть не могут. Этим они принципиально отличаются от тех полых частиц (не только микро-, но и наноразмеров), о которых идет речь в данном обзоре. К тому же в литературе в последние годы опубликованы многочисленные научные и научно-популярные обзоры, посвященные свойствам фуллеренов [15, 16].

2.2. Полые микрочастицы

2.2.1. Экспериментальное получение полых микрочастиц

Наиболее распространенный прием получения полых частиц состоит в следующем. Раствор подходящего вещества диспергируют с помощью различных УЗ-генераторов [1-4, 6, 17-20], жидкостных УЗ- атомизаторов (двух- и трехфлюидных) [21, 22] или пропусканием через подходящий раствор интенсивного тока газа-носителя [23]. Микрокапли переносятся током газа-носителя, и после удаления (испарения) растворителя оставшиеся твердые микрочастицы обычно подвергают пиролизу и (или) химической обработке (например, водородом при нагревании).

Возможен также и другой прием, также связанный с использованием УЗ-поля или иного приема перевода жидкости во взвешенные в газе микрокапли. Эти микрокапли раствора затем вводят в контакт с газообразным или парообразным реагентом, взаимодействие с которым вещества, находящегося в микрокаплях, приводит к формированию на поверхности отдельной капли тонкой корки [24-27 и др.].

Еще одна возможность получения полых микрочастиц состоит в том, что смешивают две нерастворимые друг в друге жидкости, одна из которых представляет собой раствор подходящего реагента, а другая — высаливатель, понижающий растворимость реагента в первой жидкости. Обе жидкости быстро перемешивают, а затем образующийся осадок отделяют и высушивают [28, 29 и др.].

Для получения полых сфер можно также использовать различные варианты золь-гель метода [30-32 и др.]. Наконец, для приготовления полых сфер применяют и такой прием. К исходному раствору добавляют подходящий ПАВ. Далее через раствор продувают ток инертного газа (например, CO_2). Срывающиеся с током инертного газа микропузырьки пропускают через зону нагрева или вводят в контакт с газом-реагентом, что и приводит к образованию полых твердых сфер. В литературе приведены описания и других методов получения микрочастиц.

Рассмотрим указанные выше экспериментальные приемы получения полидисперсных препаратов, состоящих из полых микрочастиц, более подробно.

2.2.1.1. Получение полых микрочастиц за счет пиролиза вещества, содержащегося в микрокаплях раствора

Схематично используемая в этом методе получения полых частиц аппаратура показана на рис. 2. Исходный раствор диспергируют с помощью УЗ-генератора или другого подходящего устройства (например, пропуская через жидкость интенсивный ток инертного газа [5-7, 17-20, 27, 33-39 и др.]). Микрокапли раствора далее попадают в реактор (трубу), температура которого составляет от 450-480 °С [18] до 1300-1600 °С [40]. Первоначально образовавшаяся из исходного раствора микрочастица твердого вещества при этом подвергается пиролизу, который сопровождается выделением газообразных продуктов (оксиды азота, серы, углерода и др.).

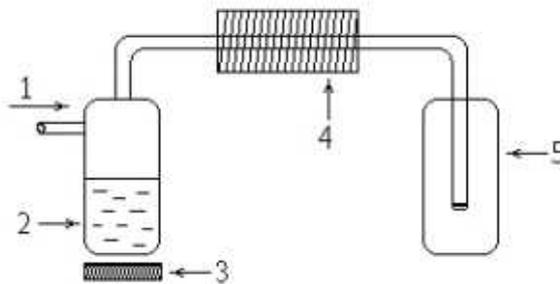


Рис. 2. Схема типовой аппаратуры для получения полых микрочастиц

1 - ток газа, 2 - распыляемый раствор, 3- устройство для аэрозолирования раствора (УЗ-генератор и др.), 4 - реактор (электрическая печь), 5 - приемник аэрозоля

Возникшие полые микрочастицы далее собирают и исследуют. Учитывая, что УЗ-генераторы обычно обеспечивают получение микрокапель водных растворов диаметром 1-10 мкм, понятно, что возникающие при такой обработке твердые микрочастицы имеют диаметр от долей микрона до нескольких микрон.

Список веществ, полученных в форме полых частиц с использованием такого приема, довольно велик. Наиболее часто в качестве исходных веществ

служат водные, водно-этанольные или водно-метанольные растворы нитратов металлов: магния [41, 42], алюминия [21, 41], марганца [43, 44], железа [43 - 46], никеля [18, 40, 47, 48], кобальта [49], меди [46, 50, 51], цинка [19, 43, 44, 52], серебра [52], олова [36, 50], иттрия [42], бария [53], свинца [54] и других. Если нагревание капель нитратных растворов ведется в инертной атмосфере, то удается получить полые частицы соответствующих оксидов, например, α - Al_2O_3 [21], η - Al_2O_3 [41], TiO_2 [55], оксидов ванадия V_2O_4 , V_6O_{13} и V_2O_5 [37], NiO [48], CoO [49], Cu_2O [51, 56], CuO [50], ZnO [36, 39], SnO_2 [36], PdO [57], PbO [54] и др., а также таких малоактивных металлов, как серебро или палладий [57].

Часто в инертный газ-носитель (N_2 , CO_2 и др.) добавляют газ-восстановитель (H_2 , NH_3 , CH_4 и др.). В этом случае удается, проводя процесс при нагревании исходных оксидных форм в восстановительной атмосфере, приготовить полые микрочастицы различных металлов (меди [56], никеля [47] и др.).

В качестве исходных веществ для диспергирования используют, разумеется, растворы не только нитратов металлов, но и хлоридов [36, 40], сульфатов [49], ацетатов [49], оксихлорида циркония [33, 35], изопророксиды стронция и титана [34], изопророксида титана [53], а также некоторых металлоорганических соединений, например, ZnEt_2 [58]. При этом формирующиеся в результате пиролиза материалы часто также представляют собой различные оксидные фазы, например, ZrO_2 [33, 35].

В ряде случаев пиролизу подвергают микрокапли раствора, содержащего не один компонент, а два или три. Таким путем удалось получить смешанные фазы SnO_2 - CuO [50], феррит бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [46], феррит Mn-Zn [43, 44], SrTiO_3 [34], SrTiO_3 с малым содержанием Sr_2TiO_4 [53], BaTiO_3 с малым содержанием Ba_2TiO_4 [53].

В работе [29] речь идет об использовании для получения оксида иттрия при прокаливании до 800°C микрокапель раствора, содержащего в различных соотношениях нитрат (или сульфат) иттрия и мочевины.

Исходя из раствора поли(боразимина) в жидком аммиаке, при пропускании полученных микрокапель через реактор с температурой 1000°C удалось приготовить сферические частицы нитрида бора диаметром около $0,5$

мкм [20]. Правда, в этом случае только часть из полученных микрочастиц оказалась поллой.

Можно отметить, что, несмотря на довольно обширный литературный материал по получению полых частиц пиролизом микрокапель растворов, в литературе практически отсутствуют систематические исследования влияния концентрации использованного раствора на характер образующихся частиц. Между тем, очевидно, что полый или сплошной характер образующихся частиц будет во многом зависеть от того, какова исходная концентрация раствора (и, следовательно, сколько вещества содержалось в каждой микрокапле раствора).

Согласно имеющимся литературным данным, не во всех случаях образующиеся при пиролизе аэрозолей микрочастицы оказываются полыми. Так, в работе [52] при использовании в качестве исходного материала для УЗ-диспергирования коллоидного раствора ZnO и серебра, термолизом получены сплошные сферические частицы, в которых серебро было равномерно распределено по матрице ZnO. Цепеобразные агрегаты сплошных, а не полых микрочастиц обнаружены после термолиза аэрозоля в работе [49].

В работе [29] в результате пиролиза микрокапель растворов, содержащих соли иттрия и мочевины, наблюдалось, в зависимости от соотношения использованных реагентов и других факторов, образование не только полых сферических частиц, но и пластинчатых частиц, а также частиц других форм.

2.2.1.2. Получение полых микрочастиц за счет химического взаимодействия на границе микрокапель с окружающим микрокапли газом, паром или раствором

К образованию полых микрочастиц может приводить не только пиролиз, но и химическое взаимодействие вещества, содержащегося в микрокапле раствора, с окружающим микрокаплю газом или паром, а также взаимодействие этого вещества с веществами, содержащимися в других каплях (об этом уже упоминалось в предыдущем разделе, когда шла речь о работах [43, 44, 46 и 50]).

Так, в работе [59] сообщено о том, что при взаимодействии растворенного в водных микрокаплях (полученных УЗ-диспергированием) гидрида орто-нитробензойной кислоты, подкисленной соляной кислотой, с

формальдегидом, находящимся в окружающем капли газе, образуются твердые полые микрочастицы соответствующего гидразона. В этой же работе образование полых частиц из гидроксохлорида железа переменного состава обнаружено при взаимодействии FeCl_3 , с газообразным аммиаком, окружающим микрокапли раствора FeCl_3 , или при взаимодействии с газообразным аммиаком $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, содержащегося в водных микрокаплях. Во всех этих случаях внешние размеры полых частиц были близки к размерам капель, которые формируются в УЗ-генераторе.

Оригинальный путь получения полых и волокнистых микрочастиц предложен в работах [27, 38]. В работе [27] для получения полых частиц фазы AlN аэрозоль из капель расплавленного алюминия нагревали в атмосфере N_2 . При 1350°C начиналась диффузионно-контролируемая реакция азота с поверхностью алюминия, и на каждой капле формировался поверхностный слой твердого нитрида AlN . При повышении температуры до $1400\text{-}1550^\circ\text{C}$ в поверхностном слое AlN развивались трещины, и реакция резко ускорялась. По трещинам на поверхность капли происходил выброс расплавленного алюминия, который немедленно реагировал с азотом. Внешний размер образующихся полых частиц нитрида алюминия составлял $4\text{-}12$ мкм и мог контролироваться скоростью пропускания азота. Если полученные полые частицы нитрида алюминия раскрошить, то образовывался порошок, состоявший из частиц AlN диаметром $0,1\text{-}0,2$ мкм.

В работе [38] для получения полых оксидных частиц окислению кислородом подвергали микрокапли расплавленного алюминия, расплава эвтектики алюминий-кремний или расплавленного алюминия, содержащего 2% кальция.

Если пиролизу подвергать микрокапли водного раствора $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, содержащего $0,01\text{-}0,08$ моль урана на 1 моль алюминия, то образуются полые частицы Al_2O_3 диаметром около 200 нм, допированные ураном [60]. Такие частицы перспективны как катализаторы при очистке газов.

В работе [61] содержится интересное наблюдение. Добавление в исходный раствор октакальцийфосфата (ОКФ) ПАВ — полиакрилата натрия — в различных концентрациях влияет на размеры возникающих из микрокапель частиц ОКФ и на состав получаемого препарата. В частности, за счет

использования этого ПАВ удастся исходный ОКФ превратить при термолизе в микрочастицы гидроксиапатита.

Если использовать микрокапли водного раствора, содержащего $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, то пиролиз в атмосфере аммиака при температуре около 823 К позволяет получать из этих капель полые сферические субмикронные частицы NiFe_2O_4 [62]. Сходным приемом, используя растворы прекурсоров — различных полиэфиров — удалось путем пиролиза при температурах 1250-1350°C приготовить и полые частицы сложных по составу оксидных керамик, например, $\text{Ba}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ или $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$ [63].

2.2.1.3. Получение полых частиц за счет использования эмульсий и золь-гель метода

Образование полых микрочастиц неоднократно отмечалось при использовании для их получения различных вариантов золь-гель метода, часто в комбинации с эмульсионным методом. Подробный обзор способов получения порозных и полых керамических микрочастиц приведен в работе [24]. Имеется также обзор [64], в котором проанализированы опубликованные в литературе данные по получению в желатиновой среде микрочастиц фторапатита $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ на каплях, суспендированных в желатине. За счет взаимной ориентации микрочастиц фторапатита, возникающих в поверхностных слоях каждой капли, удастся получить полые частицы фторапатита с внешним диаметром до 1 мм.

Другим важным неорганическим объектом, который получают золь-гель методом в виде полых частиц, служит находящий широкое применение карбонат кальция. В частности, его образованию в виде корки на микрокаплях эмульсии посвящена работа [25]. В ней сначала готовили эмульсию капель водного раствора K_2CO_3 в среде бензол-вода, а затем вводили в эмульсию CaCl_2 . В среду добавляли различные ПАВ, причем варьировали их концентрацию. Отдельные частицы CaCO_3 , формирующиеся за счет процессов самоорганизации на поверхности капель, были полыми и состояли из наночастиц диаметром около 50 нм. Карбонат кальция при этом образовывался в модификациях ватерита и кальцита.

Использование метода, описанного в патенте [65], где речь идет о получении высокодисперсных нерастворимых в воде фаз за счет облучения УЗ-полем трековой мембраны, разделяющей два раствора реагентов, показало, что при применении растворов CaCl_2 или $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2CO_3 или K_2CO_3 удается получить высокодисперсные препараты из сферических микрочастиц CaCO_3 , некоторые из которых также оказались полыми.

Препараты из полых микросфер CaCO_3 получены в работе [66]. В этом случае сначала на поверхности микрокапель керосина, взвешенных в воде, сорбировали микрочастицы CaCO_3 , образующиеся за счет реакции между ионами Ca^{2+} и CO_3^{2-} . Далее керосин постепенно замещали на этанол и полученные твердые препараты сушили при 343 К. Полученные порошки состояли из полых сферических наночастиц. Каждая сфера диаметром 100-250 нм имела однослойную сплошную оболочку. На размер частиц влияли рН водного раствора и концентрация исходного раствора CaCl_2 .

По сходной методике в работе [67] приготовлены полые микрочастицы ряда неорганических веществ сложного состава. Для повышения прочности полых частиц использовали некоторые вводимые в систему солевые реагенты, которые играли роль связующего материала при формировании полых частиц на каплях эмульсий. Наилучшим из таких связующих оказался нитрат никеля.

За счет комбинации межфазного эмульсионного метода с золь-гель методом удалось после прокаливании первоначально образующихся препаратов получить полые частицы CeO_2 [68].

С использованием эмульсионного метода в сочетании с золь-гель методом удалось получить также твердые микросферические частицы различных керамик [31, 32, 69]. В работе [70] подробно рассмотрено получение с использованием такой техники высокодисперсных порошков титаната-цирконата свинца состава $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$.

2.2.1.4. Другие приемы получения полых микрочастиц

Кроме изложенных выше способов получения полых частиц, используемых сравнительно часто, в литературе изложены и некоторые специфические приемы, которые пригодны только для некоторых конкретных систем.

Так, в некоторых случаях на поверхности микрошариков, содержащихся в эмульсиях полимерных материалов (например, полистирола), сначала сорбируют соединения меди [56] или $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Далее шарообразные микрочастицы нагревают в токе газа-носителя (кислород, а затем углекислый газ, водород и др.). При этом сначала происходит выгорание полимерного ядра, а затем оболочка претерпевает то или иное химическое превращение (например, оксид меди восстанавливается до металлической меди [56], а оксид кальция реагирует с CO_2 до образования CaCO_3 [66]).

Сферические полые наночастицы могут быть получены при быстром смешивании растворов исходных реагентов [28]. В этой работе сообщено о приготовлении препаратов алюмосиликата – аллофана, состоящих из полых частиц диаметром 3-5 нм.

Иной подход использован для получения полых алюмосиликатных частиц в работе [71]. В данном случае для получения полых сферических частиц диаметром 8-10 нм в течение 7 суток нагревали при температуре 95-100 °С и pH 9,0 водные растворы, содержащие кремний и алюминий в мольном отношении 1,0-1,2. Согласно полученным данным, стенки этих полых наночастиц состоят из алюмосиликатных монослоев.

О возможности получения полых частиц на основе композитов из оксидов РЗЭ и оксидов других металлов за счет смешения реагентов в среде органических растворителей сообщено в патенте [23].

В ряде работ при получении различных керамических материалов на основе оксида алюминия и различных алюмосиликатов наблюдалось образование как полых, так и высокопорозных микрочастиц (например, [72-74]).

2.3. Получение полых макрочастиц

В последнее время в литературе появились работы, из которых следует, что при определенных условиях возможно получение полых макрочастиц (частиц с внешним размером от нескольких сотен микрометров до миллиметров). Так, при испарении теллура [75] наблюдали образование полых ограниченных макрочастиц. В работе [76] сообщено о получении полых углеродных макротрубок путем осаждения углерода, образующегося при газофазном термоллизе органических соединений на пористых подложках.

Углеродные трубки субмикронного и нано-размеров были получены [77] в одномерных каналах. В качестве одномерной основы были использованы анодные пленки оксида алюминия, которые имеют прямые одинаковые каналы с размерами порядка нанометра. Пиролитическое осаждение углерода проводилось при 800 °С из атмосферы пропена. Далее полученный углерод вымывали из пленки раствором HF (пленка при этом растворялась). Было обнаружено, что приготовленный материал из одинаковых трубок с открытыми концами.

Проникновение полифурфурилового спирта внутрь каналов Al_2O_3 с последующим нагреванием приводило к получению бамбукообразных трубок. Для всех полученных трубок их внешний диаметр полностью соответствовал диаметру каналов использованной основы. Кроме того, в случае использования пропена удалось контролировать толщину получаемых трубок за счет изменения времени осаждения углерода.

Аналогичным методом [78] были получены трубки из углерода длиной до нескольких сантиметров. Для этого использовали волокна поли(этилентерефталата), которые покрывали слоем полипиррола, выдерживая их в соответствующем растворе. Далее полученные препараты нагревали в течение 24 ч при 1000 °С в атмосфере азота. Получаемые трубки имели ровные гладкие стенки. Диаметр трубок можно было легко контролировать, изменяя диаметр исходных волокон поли(этилентерефталата) и время их выдержки в растворе полипиррола. Отмечено, что диаметр получаемых углеродных трубок во всех опытах был равен диаметру полипиррольного покрытия.

Кристаллические трубчатые частицы оксида ванадия могут быть получены при действии лазерного луча на поверхность металлического ванадия [79]. Толщина стенок получаемых трубок достигает 0,5 мкм при длине порядка 50 мкм. Образующиеся трубчатые частицы имеют переменный состав, так как при высоких температурах, создаваемых лазерным лучом на поверхности металла, возможно получение нескольких форм оксида ванадия.

При отжиге борных стекол, содержащих примесь оксида гадолиния (III) [80], протекает кристаллизация Gd_2O_3 с образованием трубчатых частиц, заполненных стеклом. Эти трубки имеют правильную шестигранную форму; их диаметр достигает нескольких микрометров при длине свыше 10 мкм.

Если в атмосферу аммиака на короткое время внести каплю диаметром 2-2,5 мм 20-30%-го водного раствора FeCl_3 , то капля с поверхности покрывается гидроксохлоридной твердой коркой и образуется полый шарик [11, 81, 82]. После удаления из его внутреннего объема избытка раствора FeCl_3 получается полый шарик диаметром около 2 мм. Если этот гидроксохлоридный шарик прогреть при температуре 350-700 °С в атмосфере водорода, то образуется полая механически довольно устойчивая полая микрочастица из $\alpha\text{-Fe}$. Формирование таких частиц связано с возникновением при восстановлении в корке тонких длинных (длиной до 250-300 мкм) кристаллических частиц железа.

2.4. Важнейшие особенности свойств полых микрочастиц

Важнейшие характеристики полых частиц: их внешний диаметр, толщина стенок, химический состав, механическая прочность, порозность стенок, эффективная плотность и внутреннее строение (кристаллическое или аморфное).

В большинстве случаев образующиеся полые частицы имеют форму, близкую к сферической, причем корка, образующая полую частицу, может быть как сплошной, так и иметь разрывы оболочки. Однако иногда удается получить и полые частицы, обладающие внешней огранкой (кубической или более сложной) (рис.1).

В связи с тем, что для получения полых частиц чаще всего применяется пиролиз микрокапель, диспергированных с использованием УЗ-генератора, а диаметр капель в этом случае составляет примерно 1-10 мкм, диаметр образующихся полых частиц также составляет около 1-10 мкм. При использовании других приемов получения полых частиц их внешний диаметр может составлять от 200-300 мкм [12, 83] до 1-5 мм. В ряде случаев удается приготовить препараты, содержащие полые частицы с очень узкой функцией распределения частиц по размеру. Например, в работе [68] сообщено о приготовлении полых частиц CeO_2 , размеры которых лежат в пределах от 20 до 50 нм. В публикации [19] речь идет о получении полых сферических частиц ZnO с узкой функцией распределения по диаметру (у подавляющего большинства частиц этого препарата он оказался равен 0,15 мкм).

Толщина стенок этих полых частиц составляет от нескольких атомных слоев (элементарных ячеек) до нескольких десятков микрометров [25, 26, 39, 60]. Стенки частиц могут быть порозными, легко проницаемыми для газов (и жидкостей) [44], и сплошными, практически газонепроницаемыми.

Рентгенографическое изучение полых частиц показывает, что в подавляющем большинстве случаев стенки этих частиц поликристаллические [33 и др.]. Иногда, особенно в тех случаях, когда материал частиц представляет собой тот или иной алюмосиликат, он может оказаться аморфным [28, 72], кристаллическим [20, 22, 34, 36, 48, 55, 63, 70, 84-86], или, в отдельных случаях, слабо кристаллическим [57].

Если возможен полиморфизм твердой фазы (как это наблюдается, например, в случае Al_2O_3 [41], $CaCO_3$ [25, 66] или ZrO_2 [84]), то, в зависимости от условий формирования и наличия в системе тех или иных примесей, материал стенок полых частиц может быть направленно приготовлен (за счет варьирования температурного режима получения полых частиц, введения в систему различных добавок и т.п.) в виде той или иной модификации. Материал корки полых частиц, как правило, однофазен, но в некоторых случаях он оказывается мультифазным [46].

Эффективная плотность полых частиц варьируется в широких пределах (в зависимости от плотности материала стенок полых частиц, их среднего размера и отношения внешних и внутренних диаметров сферических частиц). Так, в работе [70] сообщается, что при плотности материала стенок полых частиц из цирконата-титаната свинца $3,10 \text{ г/см}^3$ эффективная плотность полых сфер оказывается равной $1,13 \text{ г/см}^3$. По данным работ [30, 87], эффективная плотность керамики в виде полых сфер составляет $0,3 - 0,5 \text{ г/см}^3$.

Если материал стенок полых частиц поликристаллический, то его удельная поверхность (измеренная, например, методом тепловой десорбции азота) составляет от 3- 4 до 20-33 $\text{м}^2/\text{г}$ [57, 61] и более. В частности, в работе [56] приведены данные, в соответствии с которыми удельная поверхность препарата из полых медных частиц достигает $350 \text{ м}^2/\text{г}$.

Каких-либо данных об особенностях химического поведения полых частиц в литературе не обнаружено.

2.5. Подходы к моделированию формирования полых частиц

Как следует из изложенного, полые частицы могут иметь самую разную внешнюю форму: полых сфер, кубиков, трубок и шестиугольных призм. Однако, формирование таких сложно организованных текстур должно иметь некоторые общие особенности. Например, очевидно, что движущей силой появления внутри частицы полости служит градиент или концентрации какого-либо из веществ системы (например, в случаях, когда полые частицы образуются за счет протекания химической реакции на границе «капля раствора – газ-реагент») или температуры (например, при получении полых частиц за счет испарения растворителя из капли). Зависимость скоростей изменения этих градиентов от времени t описывается системой уравнений тепло- и массопереноса:

$$-\frac{\partial T}{\partial t} = \operatorname{div}(\vec{v} \cdot T - a \nabla T) + \frac{I_q}{C_v \rho} \quad (1)$$

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = \operatorname{div}[\vec{v} \cdot C - D_{12} \nabla C] + I_C, \quad (2)$$

где T — температура, v — скорость движения среды, C — концентрация, ∇ — оператор набла, a — коэффициент температуропроводности, D_{12} — коэффициент взаимной диффузии компонентов, I_q и I_C — удельные интенсивности тепло- и массо-выделения соответственно. Уравнение (1) — это уравнение Фурье для теплопереноса, а уравнение (2) — это уравнение, соответствующее 2-му закону Фика.

Нужно отметить, что градиент концентрации не обязательно должен быть обусловлен концентрацией вещества, образующего поверхностную «корку» частицы. В роли вещества, обуславливающего появление концентрационного градиента, может выступать, например, только один из компонентов раствора в капле, взаимодействие которого с окружающим каплю газом (паром) приводит к формированию твердой фазы. При наличии градиента одного из реагентов в капле система, стремясь к равновесию, образует встречный градиент второго компонента за счет движущих сил диффузии. Так как система (капля) имеет практически сферическую симметрию, на

поверхности капли происходит зарождение и последующее разрастание нуклов новой твердой фазы.

Скорость выделения новой фазы зависит от соотношения коэффициентов диффузии реагентов и продукта реакции. Если реакция протекает в диффузионном режиме, то, как правило, твердая корка будет иметь достаточно совершенную форму и небольшую толщину. Если же процесс лимитируется скоростью отвода из зоны реакции того или иного продукта, возрастает порозность корки, а ее толщина в одних участках увеличивается, а в других — уменьшается. Это связано с доминированием внутри объема капли конвективной диффузии над молекулярным механизмом массопереноса.

Из-за того, что вязкость раствора на несколько порядков выше вязкости окружающего частицу пара, градиенты концентраций внутри капли более устойчивы, что приводит к заметным различиям в шероховатости внутренней и внешней поверхностей корки (внутренняя поверхность оказывается более гладкой, чем внешняя).

Из-за симметричности уравнений тепло- и массопереноса (1) и (2) фактически не играет роли, на разделе каких именно фаз протекает формирование корки. Это может быть как пузырь газа, находящийся в жидкости [84], так и наоборот (как это чаще всего бывает при получении полых частиц, см. раздел 2), капля раствора в потоке газа [59]. В этих случаях будут различаться только численные значения коэффициентов переноса.

Зависимость коэффициентов обмена от температуры и концентрации присутствующих в системе веществ приближенно описывается законами термодиффузии (эффект Соре) и законами переноса теплоты за счет градиента концентраций (эффект Дюфура). Правда, вклад этих эффектов сравнительно невелик и при моделировании систем их, как правило, опускают. Однако в уравнениях (1) и (2) присутствуют также значения источники I_q и I_C . Сопряженность процессов тепло- и массообмена приводит к тому, что в нашем случае I_q и I_C выступают как взаимопределяющие величины. Так, интенсивность массообмена (скорость испарения растворителя из капли) зависит от температуры. Поэтому уравнения (1) и (2) нельзя рассматривать как независимые, и возможно только численное решение этих уравнений.

При численных решениях под I_C подразумевают мощность источника реагента в ходе химического превращения. Значение I_C определяется

скоростями диффузии и теплопереноса компонентов не только во внутреннем объеме капли, но и вне капли и в пограничном слое, протеканием химической реакции. Характерно, что при решении внешней задачи (задачи о переносе за пределами капли) существенное влияние на протекание процесса оказывают и такие внешние параметры, как геометрия использованного реактора, скорость потока, характер его течения и вязкость.

Эти параметры могут быть скоррелированы для капель с различным исходным диаметром путем введения числа Рейнольдса Re . При малых значениях Re поток имеет ламинарный характер, при больших числах Re — турбулентный. Фактором, существенно влияющим на характер течения потока, служит также вязкость потока η : при низких значениях η даже небольшая скорость потока приводит к появлению турбулентности.

В случае преобладания инерционных сил над вязкостными характеристиками, когда число Re сравнительно велико, деформации капли не происходит, если инерционные силы малы по сравнению с капиллярными. Мерой соотношения инерционных и поверхностных сил служит число Вебера $We = \rho U^2 a / \sigma$, где ρ — плотность, U — скорость потока, a — характерный размер, σ — поверхностное натяжение на границе капли. При малых значениях We способная к деформации капля (пузырь) будет сохранять сферическую форму [89].

При отсутствии на поверхности химической реакции система уравнений (1) - (2) существенно упрощается: исчезают компоненты потоков. Но даже в этом случае градиенты концентрации и температуры выступают как взаимовлияющие величины, и систему внешних и внутренних уравнений приходится решать совместно. Упрощение, часто используемое в таких расчетах [33], заключается в том, что вводится допущение об отсутствии градиента концентрации и (или) температуры на некотором конечном удалении от объекта (капли или пузыря). При этом задача фактически сводится к решению системы уравнений стационарного переноса с диффузионным контролем. Однако даже такое предположение существенно уменьшает точность получаемых результатов и их соответствие экспериментальным данным. И, наоборот, учет дополнительных параметров процесса существенно

усложняет расчет, хотя и может привести к хорошо коррелирующим с экспериментом результатам [90].

Несмотря на многообразие морфологических форм полых частиц и на различия в процессах их формирования, описание этих процессов возможно только с использованием самосопряженных уравнений тепло- и массопереноса. При этом различия исследуемых систем учитывают путем введения коэффициентов подобия (Re , We и др.). Но и в этом случае численное решение полученных уравнений возможно только после введения дополнительных упрощений и допущений. В частности, такой подход к моделированию формирования полых сферических частиц развит в работах [33, 91].

2.6. Влияние образования полых частиц на свойства дисперсных фаз

Итак, к настоящему времени можно считать твердо экспериментально установленным тот факт, что отдельные частицы твердых дисперсных фаз зачастую представляют собой не сплошные, а полые частицы. Очевидно, что в целом ряде случаев образование полых микрочастиц — это нежелательное явление. Так, наличие полых легких частиц в воздушных аэрозолях приводит к усложнению способов глубокой очистки воздуха, так как скорость оседания полых частиц в атмосферных условиях очень мала, и возможен перенос таких частиц на огромные расстояния. К тому же полые частицы могут не иметь поверхностного электрического заряда, и очистка от них воздуха связана с дополнительными трудностями.

Нежелательно образование полых твердых частиц и при сублимационно-десублимационном разделении и очистке веществ [92, 93]: в полости частиц могут входить различные примеси, что может привести к существенному снижению эффективности очистки десублимата.

Однако, образование полых частиц может иметь и положительное значение. Во-первых, эффект образования полых частиц можно использовать для быстрого синтеза различных неорганических и органических веществ: многие реакции на их поверхности в тонких пленках протекают с высокой скоростью. С использованием полых частиц можно синтезировать высокодисперсные препараты, например, карбоната кальция [94], люминофоров [95], гидроксиапатита [96], титаната стронция [97] и бария [98]; изготавливать

различные устройства, например, миниатюрные пьезоэлектрики [99], магниты [100].

Во-вторых, полые частицы обладают высокоразвитой поверхностью и могут использоваться как катализаторы и как носители катализаторов, а также как эффективные сорбенты. К тому же, учитывая легкость переноса полых частиц с потоками газов, катализаторы, нанесенные на поверхность полых частиц, могут быть быстро доставлены туда, куда обычными способами их ввести не удастся. Аналогичное применение полых микрочастиц очень важно при лечении легочных заболеваний, когда возникает задача доставки аэрозолитованных (обычно с помощью того или иного УЗ-генератора) лекарственных препаратов в самые отдаленные участки легочных тканей.

В-третьих, полые микрочастицы (особенно имеющие яркую окраску) могут служить хорошими трассерами воздушных потоков. В-четвертых, используя то обстоятельство, что стенки полых частиц довольно тонкие и часто хрупкие, полые частицы могут найти применение при изготовлении различных деталей современной микроэлектроники.

В-пятых, использование полых частиц часто позволяет сэкономить дорогостоящие вещества, что обуславливает экономическую эффективность их использования.

Наконец, в-шестых, образование полых частиц расширяет знания об условиях роста и формирования полидисперсных твердых фаз, особенностях диффузии внутри полых частиц [101], процессах самоорганизации наночастиц.

Из приведенного обзора литературы следует, что к настоящему времени имеется довольно обширная информация о получении дисперсных фаз, состоящих из полых микрочастиц (частиц с размерами от долей микрометра до приблизительно десяти микрометров). Данных же о получении полых макрообразований за счет процессов самоорганизации при фазовых переходах в литературе крайне мало. Между тем, как уже говорилось во «Введении», большой научный интерес представляет обнаружение и исследование таких процессов, при которых за счет самоорганизации высокодисперсных частиц происходило бы образование сложных текстур. Эти исследования могут иметь

важное значение как для практических целей, так и для лучшего понимания особенностей протекания процессов самоорганизации в различных системах.

Также можно сделать вывод о том, что, в случае получения различных сферических микрочастиц процессы самоорганизации обусловлены именно генетическим характером механизма образования таких микрочастиц. Под генетическим характером механизма мы подразумеваем определенную «наследственность» симметрии системы и ее свойств. Так, практически всегда при получении сферических частиц их морфологическая форма (сферическая или квазисферическая симметрия) задается на начальных стадиях. Например, при получении сферических частиц методом пиролиза аэрозоля, первичные капли аэрозоля имеют сферическую форму (при условии, что число Вебера We для них мало – см. раздел 2.5) и в процессе сушки капель формируется твердая корка, покрывающая их поверхность. После высыхания полученная частица подвергается пиролизу; при этом сферическая симметрия (унаследованная от капель) сохраняется. Неровности (шероховатости) поверхности частиц могут быть вызваны лишь особенностями кристаллизации выделяющегося вещества или появлением неустойчивых градиентов температуры или концентрации веществ в результате протекания химической реакции. В любом случае возникающая сферическая частица наследует симметрию, и, как правило, внешний диаметр первичной капли (пузырька).

Аналогично и в случае образования трубчатых частиц осевая симметрия будущей твердой частицы задается еще до начала ее формирования за счет использования кольцевой затравки (как правило, в роли затравки выступает либо канал с осевой симметрией [77], либо отверстие в подложке – например, мембрана [76]), на которую затем осаждаются наночастицы, сформировавшиеся в газовой фазе.

Кроме того, в качестве «платформы», на которой может быть сформирована трубка, могут выступать различные волокна [78] (обладающие осевой симметрией), покрываемые материалом, из которого при последующих превращениях и получается трубчатая частица. Основу (мембрану или волокно) удаляют после завершения роста трубки либо растворением в каком-нибудь растворителе, либо термическим разложением.

Собственно генетический характер самоорганизации в описанных выше двух случаях роста частиц (сфер и трубок) заключается в том, что при

формировании слоев материала частицы каждый последующий слой присоединяется к предыдущему, повторяя его форму. Совокупность таких слоев воспроизводит форму первичной частицы.

Таким образом, можно заключить, что необходимое условие для проявления генетической самоорганизации состоит в наличии первичной частицы – затравки или основы, на которой далее происходит зарождение и развитие новой фазы, приводящее к образованию полый частицы с высокой (осевой или сферической) симметрией.

2.7. Некоторые физико-химические свойства хлорида и оксида алюминия

2.7.1. Хлорид алюминия

Хлорид алюминия $AlCl_3$ [102] представляет собой бесцветные, дымящие на воздухе кристаллы с моноклинной решеткой ($a = 0,591$ нм, $b = 1,024$ нм, $c = 0,616$ нм, $\beta = 108,65^\circ$, $Z = 4$, пространственная группа $C2/m$). Температура возгонки $180^\circ C$; тройная точка: $192,5^\circ C$ и $0,228$ МПа. Плотность $2,44$ г/см³, $\Delta H_{\text{возг}}$ $115,7$ кДж/моль. В жидком состоянии и в парах до $440^\circ C$ существует в виде димера Al_2Cl_6 , который при $440-800^\circ C$ сосуществует с мономером. При $800-1000^\circ C$ стабилен только мономер. Зависимость давления пара от температуры выражается уравнением $\lg p$ (Па) = $-6360T^{-1} + 3,77 \lg T - 6,12 \cdot 10^{-3} T + 9,66$ ($298-453,3$ К) и $\lg p = 7,618 - 2046 T^{-1}$ ($471-720$ К).

Хлорид алюминия хорошо растворим в воде (44 г в 100 г при $25^\circ C$), спирте (100 г в 100 г при $12,5^\circ C$), ацетоне, $CHCl_3$ и дихлорэтане; не растворим в бензоле, толуоле. Из водных растворов кристаллизуется в виде желтовато-белого расплывающегося на воздухе гексагидрата. В воде безводный хлорид алюминия постепенно гидролизуется. Хлорид алюминия - кислота Льюиса - образует комплексные соединения с NH_3 , хлоридами и оксихлоридами (PCl_5 , $POCl_3$, $NaCl$), а также со многими органическими веществами.

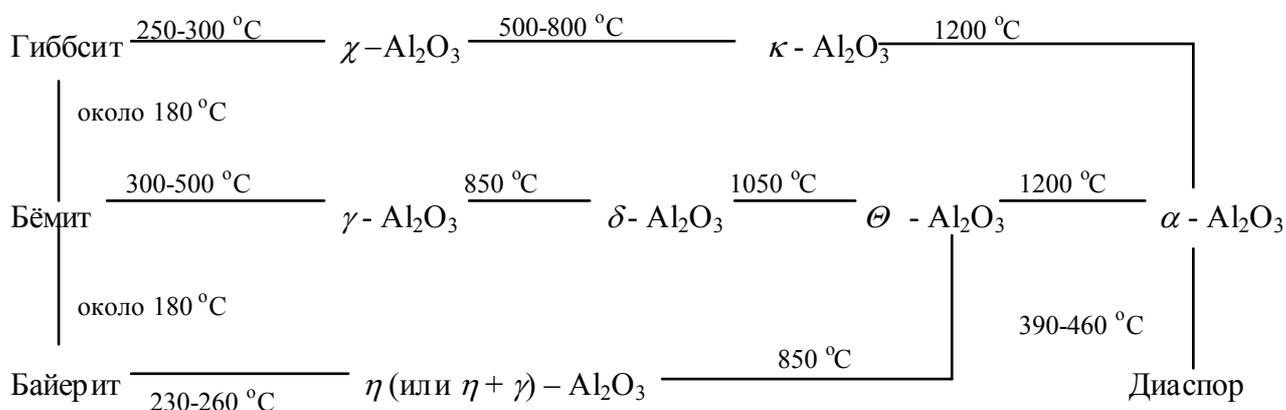
Получают хлорид алюминия действием Cl_2 в присутствии восстановителя (CO , углерод) на обезвоженный каолин или боксит. Лабораторный способ синтеза - взаимодействие Cl_2 или HCl с металлическим алюминием. Гексагидрат

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ получают действием концентрированной соляной кислоты на $\text{Al}(\text{OH})_3$ с последующим высаливанием из раствора с помощью HCl .

2.7.2. Оксид алюминия

Оксид алюминия [103] представляет собой бесцветное вещество с температурой плавления 2044°C и температурой кипения 3530°C . Единственная стабильная до 2044°C кристаллическая модификация – корунд ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) с ромбоэдрической решеткой ($a = 0,512$ нм, $c = 1,299$ нм, пространственная группа D_{3d}^6 , $Z=2$). Плотность корунда составляет $3,99$ г/см³. Зависимость давления пара от температуры выражается уравнением $\lg p$ (Па) = $-54800/T + 1,68$ (до $\sim 3500^\circ\text{C}$).

Корунд может быть получен искусственно в результате термического разложения ромбической модификации AlOOH – диаспора или полиморфных переходов метастабильных форм Al_2O_3 (γ , η и т.д.), которые образуются при разложении кристаллических модификаций $\text{Al}(\text{OH})_3$ – гиббсита и байерита и AlOOH – бёмита. Эти процессы могут быть представлены следующей схемой:



Модификация $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеет тетрагональную кристаллическую решетку типа шпинели ($a = 0,562$ нм, $c = 0,780$ нм); плотность $3,3\text{-}3,4$ г/см³; содержит структурно связанную воду в количестве 1-2 %. Существует также аморфный оксид алюминия – алюмогель, образующийся при обезвоживании гелеобразного $\text{Al}(\text{OH})_3$ и представляющий собой пористое, иногда прозрачное вещество.

Химическая активность синтетического оксида алюминия сильно уменьшается с повышением температуры его получения. Так, природный и

искусственный (полученный выше 1200 °С) корунд на воздухе при обычных условиях химически инертен и негигроскопичен. Около 1000 °С он интенсивно взаимодействует со щелочами и карбонатами щелочных металлов, давая алюминаты. Корунд, образовавшийся из диаспора при 500-600 °С, взаимодействует с растворами кислот и щелочей. Алюмогель и γ - Al_2O_3 , полученный при обжиге гидроксидов алюминия при ~550 °С, весьма гигроскопичны и химически активны, реагируют с растворами кислот и щелочей.

Синтетический корунд – промежуточный продукт в производстве алюминия (основная область использования), огнеупорный и абразивный материал. Его применяют также при получении керамических резцов, электротехнической керамики. Алюмогель, γ - Al_2O_3 , и его смесь с η - Al_2O_3 – адсорбенты для осушки газов (например, H_2 , Ar , C_2H_2) и жидкостей (ароматических углеводородов, керосина и др.) в хроматографии; катализаторы (например, дегидратации спиртов, изомеризации олефинов, разложения H_2S); носители для катализаторов (например, Co - MoO_3 , Pd , Pt).

3. Экспериментальная часть

3.1. Приготовление трубчатых макрочастиц

3.1.1. Синтез исходного безводного хлорида алюминия

Для получения исходного $AlCl_3$ использовали алюминий чистотой 99,999%, концентрированный раствор соляной кислоты марки «х.ч.», перманганат калия марки «х.ч.». Хлорирование алюминия при нагревании проводили сухим газообразным хлором, полученным и очищенным по стандартной методике из исходных концентрированной соляной кислоты и перманганата калия.

Полученный $AlCl_3$ в сухой камере (осушку камеры проводили с помощью P_2O_5) извлекали из реакционной трубки и переносили в стеклянную ампулу с перетяжкой. Далее ампулу вакуумировали (остаточное давление около 1 Па) и запаивали.

Для очистки вещество, находящееся на дне ампулы, возгоняли на пламени воздушно-газовой горелки. При этом пары $AlCl_3$ десублимировались в верхней зоне ампулы, которая в ходе эксперимента оставалась при комнатной температуре. Далее охлажденную ампулу вновь помещали в сухую камеру. Десублимат извлекали, перетирали в ступке и переносили в заранее подготовленный бюкс. Синтезированное вещество характеризовали по данным рентгенофазового анализа.

3.1.2. Получение трубчатых частиц

Для получения трубчатых частиц была разработана следующая методика. Порцию порошка безводного AlCl_3 массой около 0,5 г в сухой камере переносили в фарфоровую лодочку, предварительно промытую смесью соляной и азотной кислот, а также дистиллированной водой и прокаленную при температуре около 1200°C .

Далее лодочку с веществом помещали под стеклянный колпак, где была также размещена чашка Петри с водой. Давление насыщенных паров воды в условиях эксперимента ($18\text{--}20^\circ\text{C}$) составляло около 2,0 кПа [104]. Длительность выдерживания лодочки в парах воды составляла от 0,25 до 10 ч.

Получение трубчатых частиц проводили в приборе, схема которого показана на рис. 3. Лодочку с подготовленным описанным выше образом AlCl_3 помещали в кварцевую трубку диаметром от 18 до 45 мм, обогреваемую электрической спиралью. Намотка спирали позволяла визуально контролировать происходящее в лодочке при ее нагревании. В ходе опытов по получению трубчатых веществ пропускали слабый ток (от 50 до $200\text{ см}^3/\text{мин}$) воздуха, водорода или гелия. В ряде случаев газы предварительно осушали с помощью концентрированного раствора серной кислоты. Для получения трубчатых частиц включали обогрев кварцевой трубки. Температуру в трубке в ходе каждого эксперимента контролировали термопарой (погрешность измерений 1 градус). Обычно в ходе эксперимента скорость нагревания трубки составляла 10 градусов/мин).

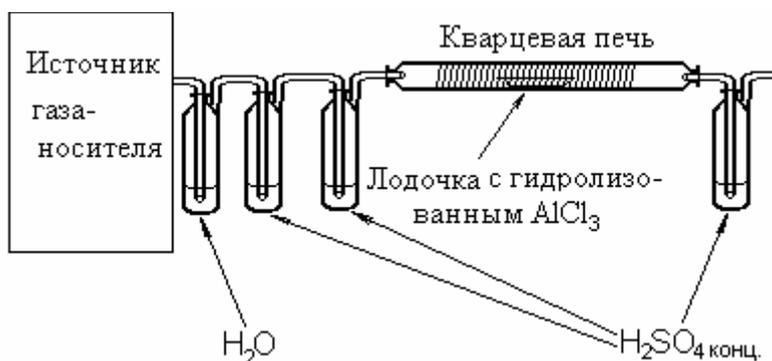


Рис. 3. Схема прибора для получения трубчатых частиц

При достижении температуры около 50°C наблюдалось интенсивное растрескивание вещества в лодочке. Был слышен слабый звук растрескивания;

иногда маленькие частицы вещества вылетали за пределы лодочки. При температуре 70-100°C на месте вылетевшей частицы можно было наблюдать появление слабого белого дыма. Растрескивание вещества в лодочке прекращалось, когда температура достигала 110-120°C.

После того, как температура лодочки становилась равной 150-180°C, на поверхности находящегося в ней вещества наблюдалось появление небольших участков, из центра каждого из которых происходило импульсное (0,5-3 с) выделение белого дыма. При достижении температуры 180-190°C, близкой к температуре сублимации чистого AlCl_3 (около 180°C), интенсивность потоков белого дыма достигала максимума. При этом наблюдалось быстрое образование и рост со скоростью до 1 мм/с тонких вытянутых вверх (над материалом в лодочке) образований.

В процессе роста из верхнего конца каждого такого образования выходила струйка белого дыма. Иногда после того, как длина образования достигала 3-4 см, его верхняя часть отламывалась и падала на дно лодочки (или за ее пределы). Рост обломка прекращался, а из оставшегося торчать из исходного материала в лодочке обломка образования продолжал выделяться белый дым. При этом рост образования продолжался, но внешний диаметр его становился заметно меньше.

Когда температура лодочки становилась выше 200-210°C, выделение дыма прекращалось, и возникшие образования переставали увеличиваться в размере. При этом на дне лодочки оставался материал белого цвета (условно мы назвали его шихтой), состоящий из бесформенных частиц.

Учитывая, что в процессе роста образований из них происходило выделение белого дыма, можно было предположить, что эти образования представляют собой полые трубки.

Так как выделение белого дыма из шихты наблюдалось при температуре в пространстве над лодочкой, близкой к температуре сублимации AlCl_3 (когда пары этого вещества в газовой фазе не могли быть видимы), можно предположить, что дым представлял собой аэрозоль твердых микрочастиц нелетучего оксида алюминия.

После завершения эксперимента и охлаждения системы трубчатые образования извлекали из лодочки. Внутренняя поверхность трубки, в том числе и шихта в лодочке, оказалась покрыта частицами тонкого белого

порошка. Внутри кварцевой трубки находился и возогнавшийся из лодочки исходный негидролизированный $AlCl_3$.

Возникшие в лодочке образования характеризовались достаточно высокой механической прочностью. Их можно извлечь пинцетом или шпателем, некоторые из них можно обратимо согнуть под углом до 180° . При длительном (до 6 месяцев) хранении на воздухе трубчатые образования внешне не изменялись, сохранялась и их механическая прочность.

Обычно полученные трубчатые образования хранили в бюксах. В одном опыте удавалось приготовить в среднем от 5 до 100 трубчатых образований. Их масса составляла 0,05 - 1 мг. Попытка вызвать образование трубчатых частиц путем прокалывания тонкой стальной иглой как исходной шихты в лодочке, так и шихты, предварительно прогретой до $70-100^\circ C$, успеха не имели: в местах прокалывания появления трубчатых частиц не наблюдалось.

3.1.3. Определение количества воды, поглощенной исходным $AlCl_3$ из влажного воздуха

Определение количества воды, поглощенной за определенный интервал времени $AlCl_3$, находящимся в фарфоровой лодочке, проводили следующим образом. Лодочку с порцией $AlCl_3$ взвешивали и на определенное время вносили во влажную атмосферу (опыты проводили при температуре $18^\circ C$). После истечения заданного временного интервала лодочку вновь взвешивали и опять переносили во влажную атмосферу. Такие измерения продолжали в течение 1 ч. В других опытах лодочку с веществом помещали на чашку весов и в течение 1 ч фиксировали увеличение массы лодочки. В обоих случаях были получены сходные результаты.

Полученные данные по увеличению массы лодочки пересчитывали таким образом, чтобы найти на каждый момент времени отношение количества (в молях) поглощенных паров воды в расчете на 1 моль безводного $AlCl_3$. Результаты приведены в табл. 1 и на рис. 4.

Таблица 1

Зависимость количества поглощенной воды от времени выдержки

Время выдержки	Масса навески с тарой	Поглощение воды (моль H_2O /моль безводной соли)
0	4,4823	0,0000
1	4,4832	0,0667
2	4,4842	0,1409
3	4,4852	0,2151
4	4,4862	0,2892
5	4,4872	0,3634
6	4,4883	0,4450
7	4,4893	0,5192
8	4,4901	0,5785
9	4,4914	0,6749
10	4,4923	0,7380
15	4,4967	1,0643
20	4,5014	1,4166
25	4,5050	1,6836
30	4,5084	1,9357
35	4,5116	2,1731
40	4,5142	2,3659
45	4,5167	2,5513
50	4,5190	2,7219
55	4,5215	2,9073
60	4,5235	3,0520

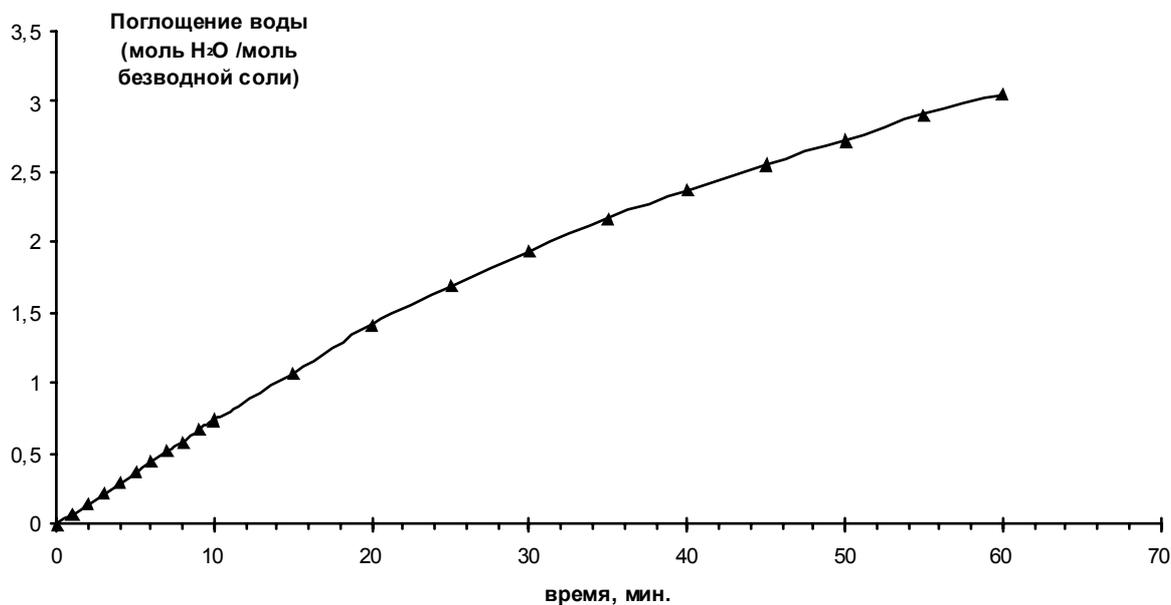


Рис. 4. Зависимость количества поглощенной воды от времени выдержки безводного хлорида алюминия в парах воды при 18 °C

3.1.4. Энергодисперсионный локальный анализ полученных материалов

Микроанализ материала полых макротрубок, белого налета и шихты в лодочке проводили под руководством А.М.Богданова с использованием оптического микроскопа MZ12 (фирма «Leica») и микрозондового анализатора ISIS фирмы «Oxford Instruments». Из результатов локального энергодисперсионного анализа (разновидность рентгенофлуоресцентного метода) следует (см. табл. 2 - 3), что во всех случаях основными компонентами изученных веществ выступают алюминий и кислород. Из полученных данных, к сожалению, невозможно выполнить расчет атомного отношения Al : O, так как метод дает завышенные по кислороду результаты (что связано с обязательным наличием на поверхности исследованных образцов адсорбированного кислорода и другими причинами). Однако из полученных данных следует, что материал трубок — это действительно соединение алюминия и кислорода, т.е. оксид алюминия.

Результаты локального микроанализа свидетельствуют также о том, что в материале макротрубок постоянно присутствует небольшая (2-4 ат. %) примесь хлора (табл. 2-3). В микрочастицах, образующих белый налет, примеси хлора нет (табл. 4).

Таблица 2

Характерный элементный состав внешних поверхностей трубчатых образований

Элементы	% масс.	% атомн.
O	30,97	51,57
Al	16,54	16,34
Cl	2,29	1,72

Таблица 3

Характерный состав внутренних поверхностей и изломов макротрубок

Элементы	% масс.	% атомн.
O	54,63	68,46
Al	37,28	27,70
Cl	4,25	2,40

Характерный элементный состав белого мелкодисперсного вещества, образующего налеты на трубчатых частицах и лодочке

Элементы	% масс.	% атомн.
O	49,47	64,17
Al	38,34	29,48

3.1.5. Исследование скорости гидролиза $AlCl_3$

Для изучения скорости гидролиза безводного хлорида алюминия в условиях наших экспериментов было проведено определение содержания хлора в виде хлорид-ионов в образцах хлорида алюминия, выдержанных при 18 °С в течение различных промежутков времени на воздухе при фиксированном парциальном давлении паров воды (2 кПа). Определение содержания ионов хлора проводили ионометрически с использованием хлорселективного электрода.

Анализ проводили следующим образом. В предварительно взвешенный и высушенный бюкс в сухой камере (осушение проводили с использованием P_2O_5) помещали навеску безводного $AlCl_3$. Бюксы закрывали крышками и извлекали из сухой камеры. Далее каждый бюкс открывали и помещали под колпак, где находилась чашка Петри с водой (как и в описанных выше условиях экспериментов). После истечения выбранного времени бюкс извлекали, закрывали пробкой с двумя отверстиями, к которым была подсоединена U-образная трубка с водой. Затем U-образную трубку наклоняли так, чтобы вода из нее перетекла в бюкс с хлоридом алюминия. При этом наблюдалось интенсивное растворение препарата с выделением белого тумана и большого количества тепла. Бюкс оставляли закрытым еще 30 мин для полного растворения препарата и поглощения выделившегося аэрозоля хлороводорода. Полученный таким образом раствор количественно переносили в мерную колбу на 0,5 л и доводили до метки. После этого отбирали 10 мл полученного раствора, помещали его в мерную колбу на 100 мл и доводили до метки.

Фактически приготовленный раствор представлял собой раствор исходного гидролизованного хлорида алюминия в 5 л воды. Далее отбирали 2,5 мл этого раствора и переносили его в заранее приготовленный чистый сухой бюкс. К раствору добавляли 2,5 мл ацетатного буферного раствора и измеряли

разность потенциалов между электродом, погруженным в раствор образца и в раствор сравнения, который не содержал хлорид-ионов.

Для построения калибровочного графика готовили растворы NaCl заданной концентрации. Для этого навеску предварительно очищенного от воды прокаливанием при 200°C в течение 10 ч NaCl марки «х.ч.» растворяли в воде и доводили раствор до метки в мерной колбе. Затем отбирали объем раствора, содержащий от 20 до 100 мкг Cl⁻, в сухой чистый бюкс, доводили водой до 2,5 мл и тщательно перемешивали. К полученному раствору NaCl добавляли 2,5 мл ацетатного буферного раствора и измеряли разность потенциалов между этим раствором и раствором, приготовленным из 2,5 мл буферного раствора и 2,5 мл воды. Строили калибровочный график в координатах «разность потенциалов-IgC_{Cl}» и с использованием МНК находили теоретическую зависимость разности потенциалов от логарифма концентрации ионов хлора в растворе. Калибровочный график приведен на рис. 5.

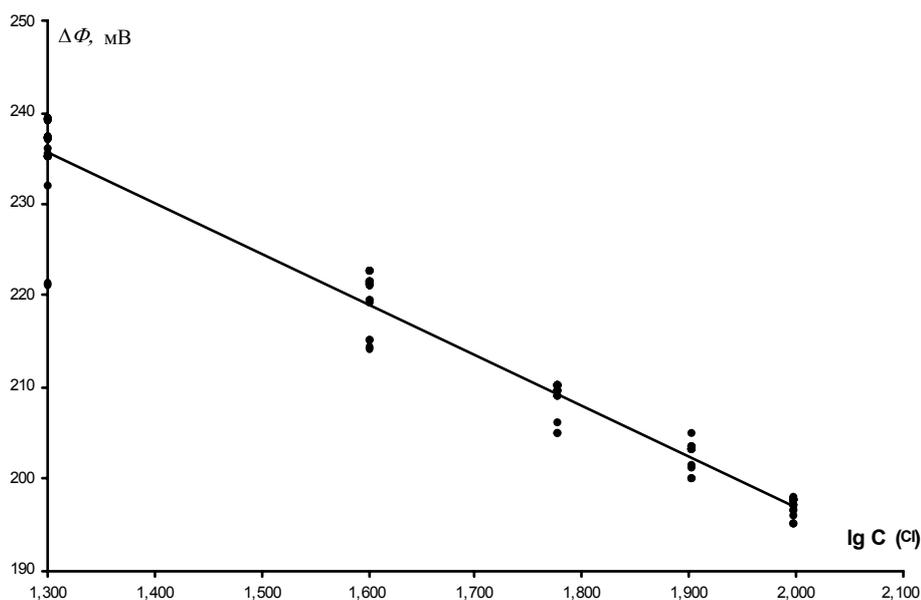


Рис. 5. Калибровочный график для ионометрического определения Cl⁻ с хлорселективным электродом

По полученной зависимости рассчитывали значение концентраций хлорид-ионов для значений разности потенциалов, полученных для растворов образца. Далее рассчитывали содержание хлора в образцах и потерю хлора в процентах по отношению к исходному содержанию в безводном AlCl₃.

Исходные данные и результаты определения потерь хлора хлоридом алюминия при различных временах гидролиза приведены в табл. 5. График зависимости степени гидролиза от времени гидролиза приведен на рис. 6.

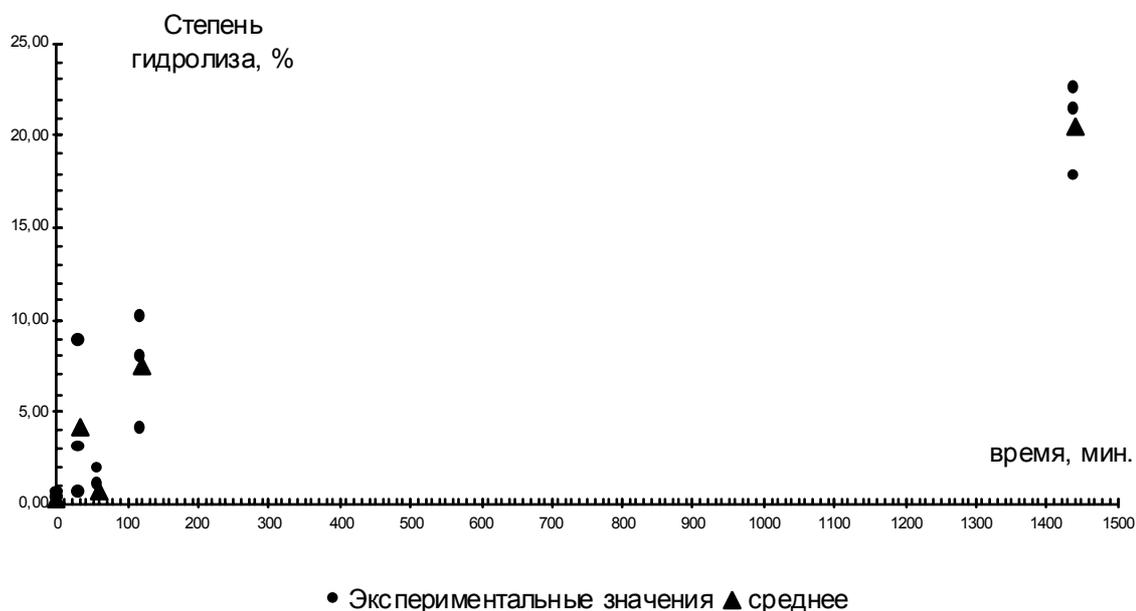


Рис. 6. График зависимости степени гидролиза от времени гидролиза

Таблица 5

Исходные данные и результаты определения потерь хлора образцом при гидролизе

№	M _{Аисх} , Г	M _{Сисх} , Г	C _{С1теор} , МКГ/МЛ	t _{гидр.} , МИН.	ΔФ, МВ	lg(C _{С1} , МКГ/МЛ)	C _{С1} , МКГ/МЛ	Потеря С1, в %
1	0,4213	0,3361	67,2	0	206,8	1,839	69,0	-0,2
2	0,4295	0,3426	68,5	0	205,3	1,865	73,3	0,3
3	0,3960	0,3159	63,2	0	207,2	1,833	68,0	0,5
4	0,4044	0,3226	64,5	30	206,3	1,769	58,8	8,9
5	0,3554	0,2835	56,7	30	211,2	1,740	55,0	3,0
6	0,3958	0,3157	63,1	30	208,0	1,798	62,7	0,6
7	0,4075	0,3251	65,0	60	207,0	1,816	65,4	-0,6
8	0,3537	0,2822	56,4	60	211,0	1,743	55,4	1,9
9	0,4256	0,3395	67,9	60	205,0	1,827	67,2	1,1
10	0,3413	0,2723	54,5	120	212,0	1,689	48,9	10,2
11	0,3994	0,3186	63,7	120	208,0	1,768	58,6	8,0
12	0,3921	0,3128	62,6	120	207,5	1,778	60,0	4,2
13	0,4478	0,3572	71,4	1440	206,3	1,769	58,8	17,7
14	0,4113	0,3281	65,6	1440	209,2	1,712	51,5	21,5
15	0,3715	0,2964	59,3	1440	211,7	1,662	45,9	22,6

Примечание: погрешность определения 0,5%

3.1.6. Влияние примесей на образование трубчатых частиц

Для исследования влияния примесей на образование макротрубок из оксида алюминия были выбраны два вещества — FeCl_3 и NH_4Cl

Выбор в качестве примеси FeCl_3 связан с тем, что это вещество, как и AlCl_3 , способно сублимироваться. Правда, температура сублимации FeCl_3 более чем на 100° превышает температуру сублимации AlCl_3 . К тому же сублимация FeCl_3 (в атмосфере, не содержащей свободного хлора) сопровождается частичным отщеплением хлора и образованием нелетучего FeCl_2 . Но состав паров над твердыми AlCl_3 и FeCl_3 характеризуется большим сходством: в обоих случаях в паре существуют димерные молекулы M_2Cl_6 . Сходны и кристаллические решетки обоих тригалогенидов, их отношение к парам воды.

Использование в качестве примеси NH_4Cl вызвано тем, что это соединение сублимируется при более низких температурах, чем AlCl_3 . Известно, что сублимация NH_4Cl сопровождается обратимым разложением этого соединения на газы NH_3 и HCl .

Исследование влияния примесей на образование макротрубок проводили следующим образом. К исходному безводному AlCl_3 в сухой камере добавляли рассчитанные количества FeCl_3 или NH_4Cl . Ампулы с полученными смесями вакуумировали и запаивали. Далее дно ампул нагревали на пламени газовой горелки до тех пор, пока вещество из нижней зоны ампулы не перегонялось в верхнюю ее зону. Ампулы с десублиматом вскрывали в сухой камере и полученные продукты растирали в ступке. Нужно отметить, что по визуальным наблюдениям в случае смесей AlCl_3 и FeCl_3 светло-желтый десублимат содержал темно-коричневые микрообласти, в которых, по всей видимости, преобладал FeCl_3 . Данные о составах полученных таким образом препаратов приведены в табл. 6.

Состав смесей FeCl_3 - AlCl_3 и NH_4Cl - AlCl_3

№ опыта	Вещество, использовавшееся в качестве примеси	Мольная доля Вещества-примеси, %
1	FeCl_3	1
2	FeCl_3	2
3	FeCl_3	3
4	FeCl_3	5
5	FeCl_3	6
6	FeCl_3	9
7	FeCl_3	14
8	NH_4Cl	2
9	NH_4Cl	5
10	NH_4Cl	9
11	NH_4Cl	13
12	NH_4Cl	17
13	NH_4Cl	23
14	NH_4Cl	33

Порошки приготовленных таким образом смесей обрабатывали парами воды точно так же, как и в случае чистого AlCl_3 , а затем находящиеся в лодочках вещества нагревали обычным порядком.

В случае использования смесей AlCl_3 и NH_4Cl при нагревании сначала наблюдалось плавление смесей с образованием пузырей на поверхности расплава. Такое «кипение» продолжалось до полного удаления NH_4Cl из лодочки (о чем можно было судить по прекращению выделения из реакционной трубки белого дыма аэрозоля NH_4Cl). Далее, как и при использовании в качестве исходного вещества чистого AlCl_3 , наблюдалось образование макротрубок. Если содержание NH_4Cl превышало 20%, то образования макротрубок не наблюдалось.

В случае использования смесей AlCl_3 и FeCl_3 при содержании FeCl_3 до 5-10 масс.% формирование макротрубок при нагревании гидролизированных препаратов происходило аналогично тому, как это наблюдалось в случае чистого AlCl_3 . Можно отметить, что сублимация паров FeCl_3 происходила и после окончания роста макротрубок. Если получение макротрубок вели в атмосфере воздуха или инертного газа, внутренние поверхности трубок после окончания эксперимента были покрыты коричневым налетом.

В случае, если процесс получения макротрубок вели в атмосфере водорода, эти поверхности были покрыты микрочастицами железа. Как и в случае NH_4Cl , при превышении содержания FeCl_3 в исходном препарате 10 масс. % образования макротрубок не наблюдалось.

Согласно данным локального микроанализа, при использовании в качестве примеси FeCl_3 железо обнаруживается в основном в конечных участках трубчатых микрочастиц, в их «головках» (табл.7). Это может быть связано или с тем, что наночастицы Al_2O_3 при формировании макротрубок оттесняют примесь в эти участки трубок, или с тем, что температура сублимации FeCl_3 выше температуры сублимации AlCl_3 и поэтому сублимация хлорида железа происходит только на заключительной стадии формирования макротрубок.

Таблица 7

Содержание железа в различных частях трубчатых частиц, полученных из AlCl_3 , содержащего примесь FeCl_3

Исследуемая часть образца	% масс.	% атомн.
Края «раструба» - окончания трубки	75,36	56,61
Внешняя поверхность	2,06	0,77
Внутренняя поверхность	3,63	1,30
Шихта из лодочки	9,38	3,61

3.1.7. Опыты с $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а также безводными FeCl_3 , ZrCl_4 , CrCl_3 и GaCl_3

Опыты, аналогичные опытам с частично гидролизованным хлоридом алюминия, были выполнены с кристаллогидратом $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (реактив марки «х.ч.»), а также с синтезированными по стандартным методикам безводными хлоридами FeCl_3 , ZrCl_4 , CrCl_3 и GaCl_3 . Ни в одном из этих случаев образования полых макротрубок не наблюдалось. Так, при нагревании в лодочке $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ происходило плавление препарата (по литературным данным, разложение $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ наступает при температуре около 100°C), вскипание расплава и образование бесформенной пузырчатой массы из оксида алюминия. В случае остальных галогенидов (кроме CrCl_3) наблюдалась сублимация негидролизованного материала, после чего в лодочке оставалась бесформенная оксидная масса. При нагревании CrCl_3 сублимации галогенида при нагревании образца до температуры выше 700°C не наблюдалось, но его окраска при этом изменялась на темно-коричневую.

3.1.8. Опыты по получению макротрубок оксида алюминия в вакууме

Был проведен эксперимент, в котором обогреваемая кварцевая трубка с помещенной в нее лодочкой, в которой находился препарат частично гидролизованного обычным порядком хлорида алюминия, в ходе нагревания была вакуумирована (использовался водоструйный насос, остаточное давление около 1,3 кПа). В данном опыте не наблюдалось ни появления струек дыма из шихты, ни формирования макротрубок.

3.2. Исследование строения и свойств макротрубок

3.2.1. Сканирующая электронная микроскопия

Морфологию макротрубок изучали с использованием сканирующей электронной микроскопии. С этой целью были использованы электронный растровый микроскоп фирмы «Jeol» и электронный сканирующий микроскоп «Amray». Из полученных снимков следует, что полученные препараты действительно состоят из длинных полых трубок с ровными стенками (рис. 7-10). Вид белого налета, покрывающего стенки трубок, приведен на рис. 11.

Для съемки внутренней поверхности полых частиц в них вводили тонкую вольфрамовую иглу и с помощью этой иглы «взламывали» частицы. В одних случаях разломанные края частиц были бесформенными (рис. 12), но наблюдались и такие случаи, когда края разлома были ровными и разлом проходил вдоль оси трубки (рис. 9). Типичные полученные снимки внешней и внутренней поверхностей полых частиц приведены, кроме рис. 8-10, также на рис. 12-15.

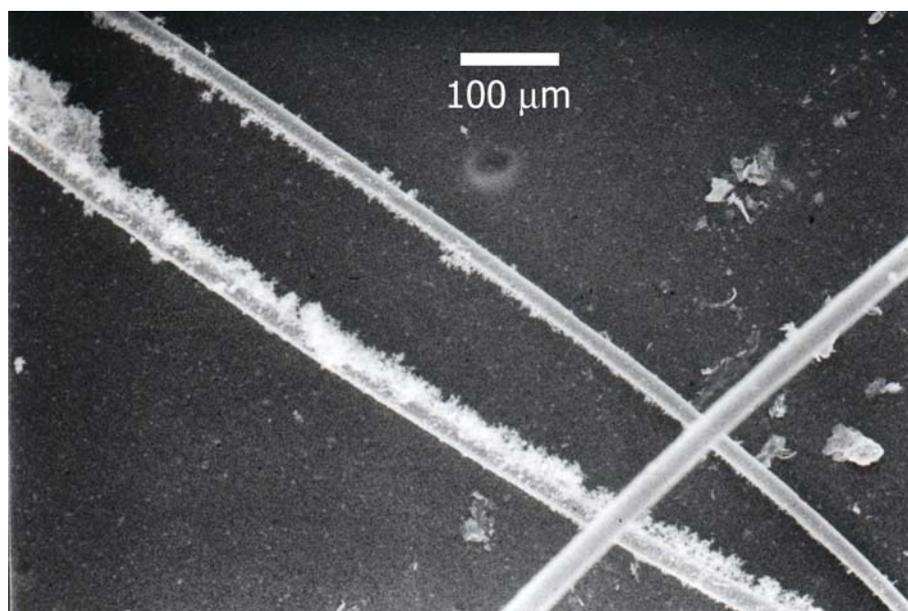


Рис. 7. Внешний вид трубчатых частиц

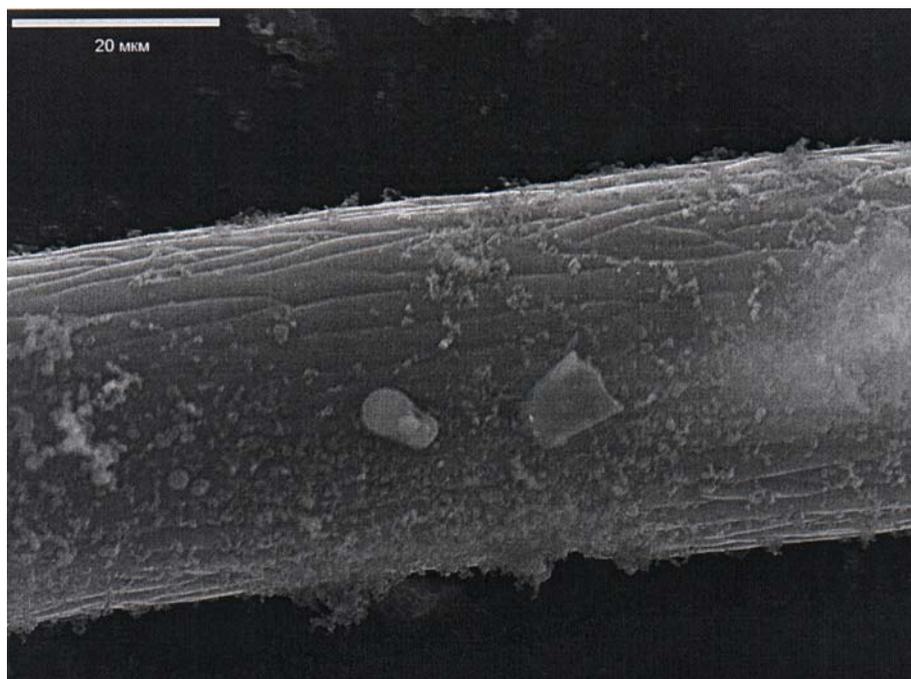


Рис. 8. Характерный внешний вид цилиндрической части трубчатых частиц

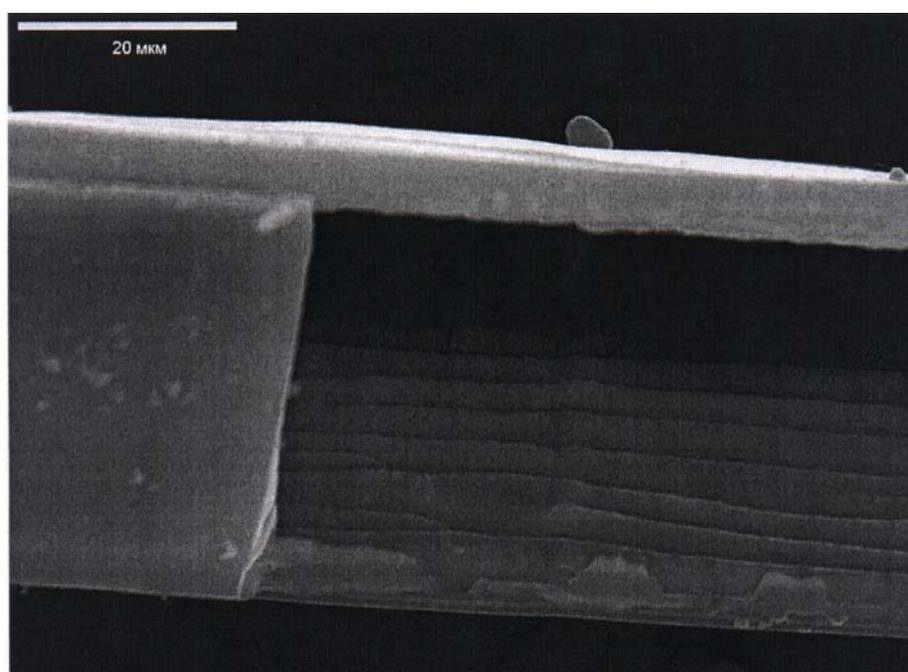


Рис. 9. Характерный вид внешней и внутренней поверхности цилиндрической части трубчатых образований

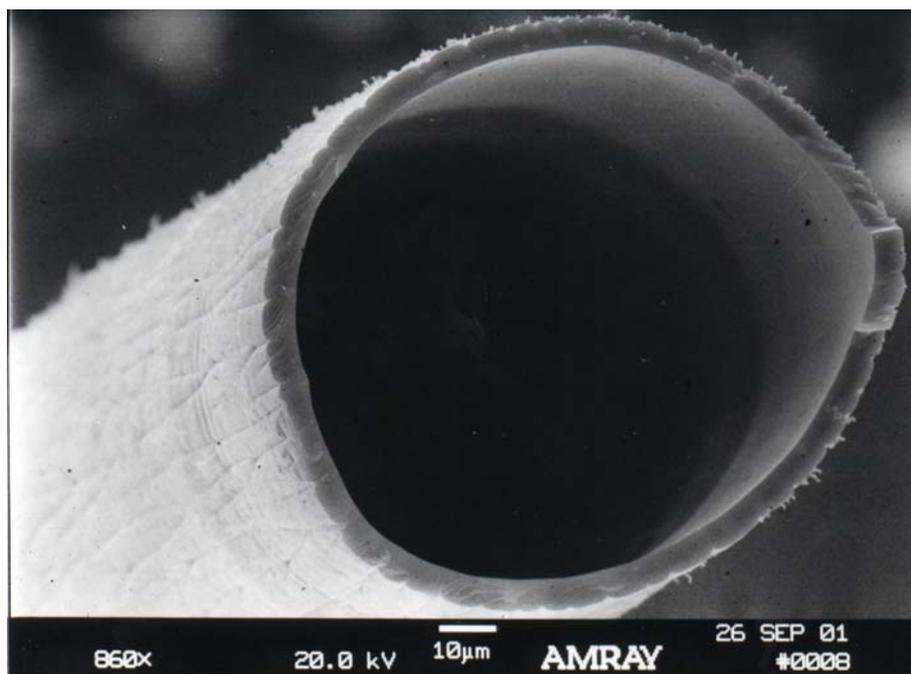


Рис. 10. Поперечный срез трубчатого образования

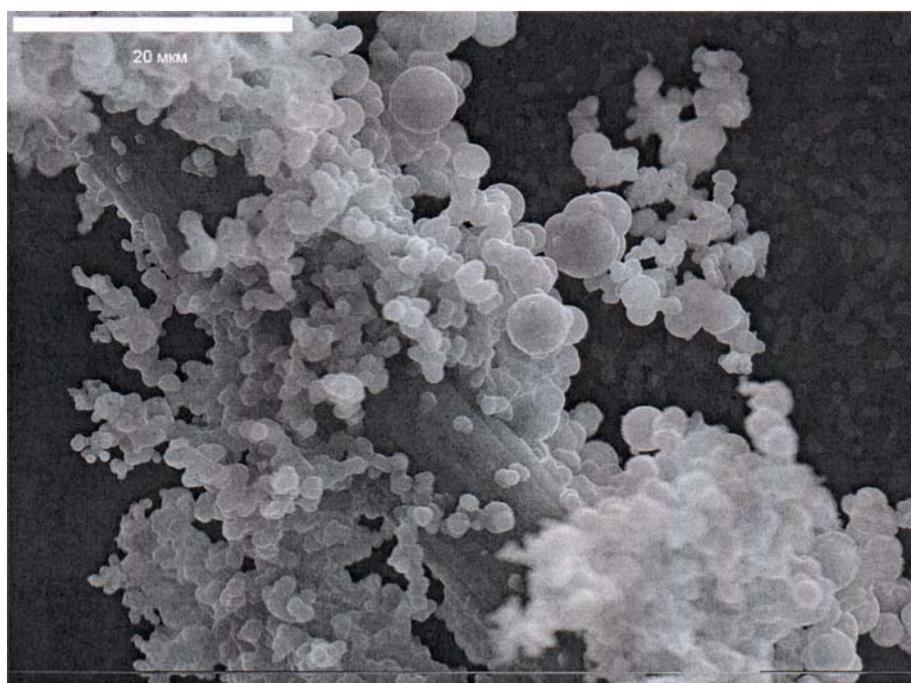


Рис. 11. Характерный вид белого налета, покрывающего трубчатые образования

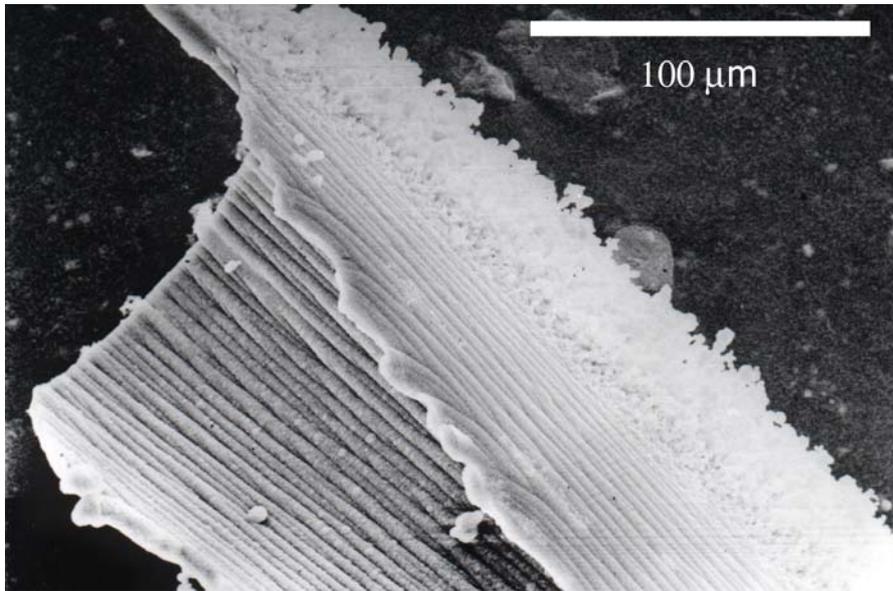


Рис. 12. Морфология внутренней и внешней поверхности трубчатых частиц

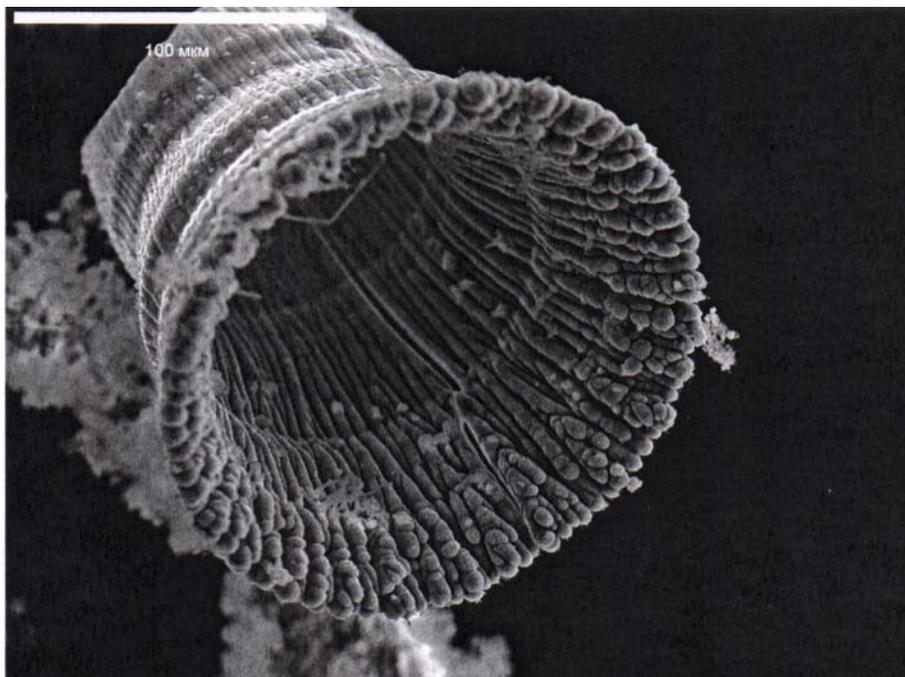


Рис. 13. Характерный внешний вид «раструба» (окончания) трубчатых образований

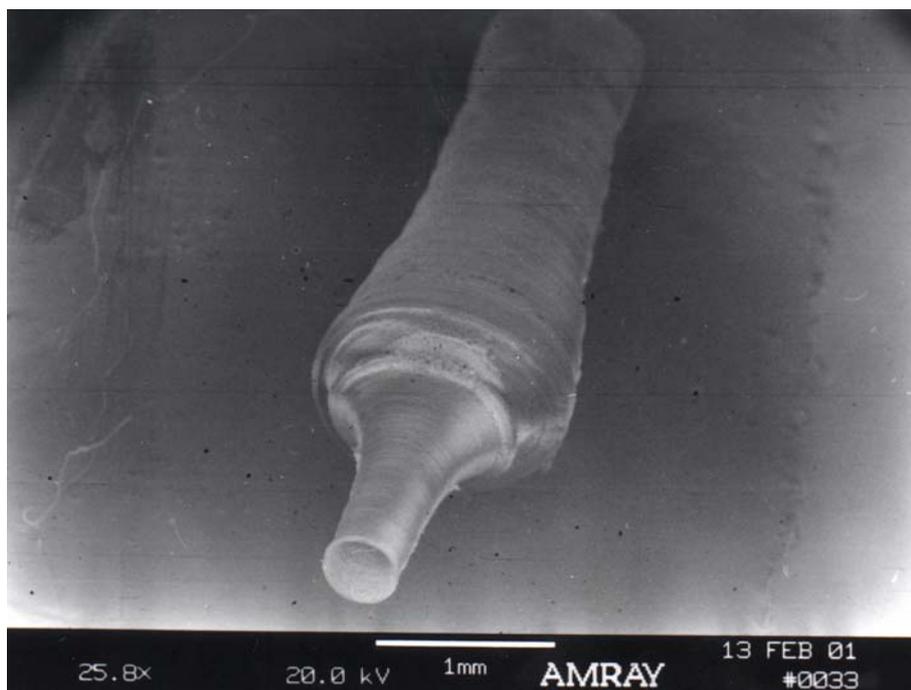


Рис. 14. Внешний вид трубки с изменяющимся внешним диаметром

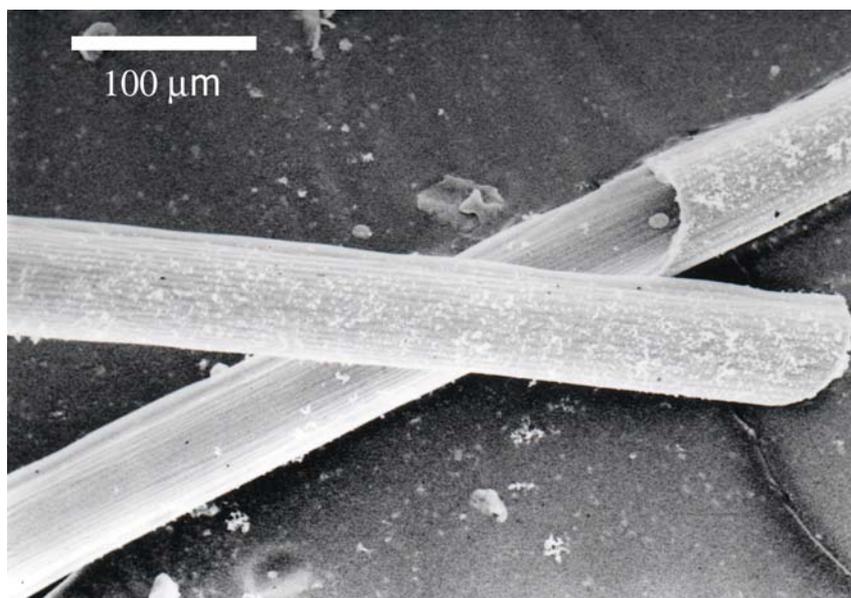


Рис. 15. Продольный разрез трубчатой частицы

3.2.2. Трансмиссионная электронная микроскопия

Для исследования полых частиц методом трансмиссионной микроскопии использовали фрагменты трубки, возникающие при заполнении трубки водой (при контакте трубки с водой). При этом наблюдалось мгновенное разделение трубки на отдельные фрагменты. Препарат для исследования готовили следующим образом. На сеточку с формваровой пленкой помещали фрагмент полый трубки и на него наносили каплю воды. Трубка мгновенно «исчезала», разделившись на маленькие фрагменты. Далее давали воде испариться. Полученный препарат исследовали с использованием электронного микроскопа JEM-100В.

Из полученных снимков (один из них приведен на рис.16, увеличение $1 \cdot 10^5$) следует, что трубка распалась на частицы с размером около 200 нм, причем скопления таких наночастиц образуют своеобразные «чешуйки». Кроме того, на снимках видны немногочисленные нитевидные частицы (рис. 17, увеличение $5 \cdot 10^4$). Под лучом электронного микроскопа эти частицы быстро видоизменяются, на них появляются перетяжки, частицы разрушаются и исчезают.

Попытки выявить кристаллическую структуру исходных макротрубок и их фрагментов с использованием электронного луча указанных выше электронных микроскопов закончились неудачами: во всех случаях результаты эксперимента свидетельствовали об аморфном характере исследуемых объектов.

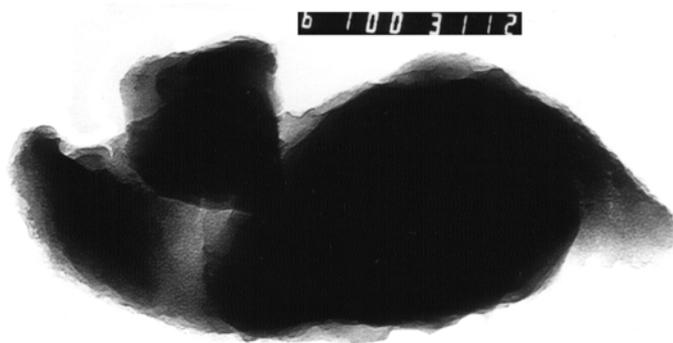


Рис. 16. Характерный вид «чешуек» под трансмиссионным электронным микроскопом



Рис. 17. Характерный вид нитевидных частиц под трансмиссионным электронным микроскопом

3.2.3. Атомно-силовая микроскопия

Детальное исследование внутренней и внешней поверхности полых частиц было выполнено с использованием атомно-зондового микроскопа «Solver» (модель P47-SPM-MDT) под руководством ст.н.с. И.А.Будашова.

Образцы для съемки готовили следующим образом. Очищенные от белого налета и шихты макротрубки при помощи двухстороннего скотча прикрепляли к покровному стеклу. Некоторые частицы разрушали с помощью металлической иглы так, чтобы стала доступна для зонда микроскопа не только внешняя поверхность частиц, но и участки внутренней поверхности трубок. Приготовленный препарат помещали на предметный столик микроскопа.

Типичные полученные снимки показаны на рис. 18 – 20. Из полученных снимков следует, что наиболее характерен “волнистый” тип как внешних, так и внутренних поверхностей макротрубок (рис. 18). Диаметр вытянутых микрочастиц, составляющих этот тип поверхности, около 3 мкм, высота – 1-1,5 мкм.

На поверхности большинства таких фрагментов присутствуют более мелкие частицы (рис. 19-20). Средний размер таких мелких частиц составляет 200 нм. Наночастицы имеют неправильную форму. Некоторые из них состоят из еще более мелких частиц (рис. 20).

Помимо “волнистого” типа поверхности, для макротрубок характерен (хотя и в меньшей степени, чем рассмотренный выше) и другой тип

поверхности. На некоторых участках поверхности макротрубок (как правило, отвечающих наиболее поздним этапам формирования макротрубок и находящихся в их верхних участках), наблюдались скопления большого числа наночастиц неправильной формы со средним размером 100-200 нм (рис. 21).

Из анализа полученных снимков можно заключить, что внешняя поверхность макротрубок сравнительно неровная. Внутренняя поверхность во многих случаях была достаточно ровной. Так, на ней отмечены участки площадью до 20 мкм², на которых максимальный перепад высоты (изменение координаты Z на снимках) составлял не более 20 нм (рис. 22).

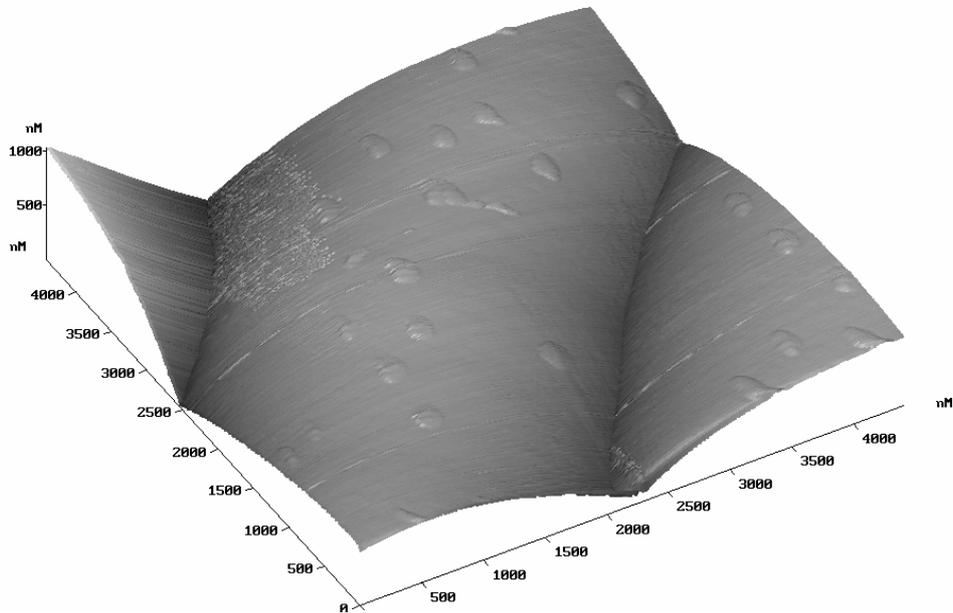


Рис. 18. Характерный тип участков внешней и внутренней поверхности трубчатых частиц – «волнистый» - по данным атомно-силовой микроскопии

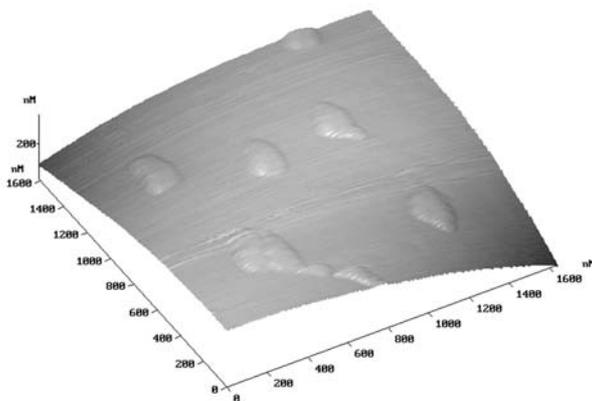


Рис. 19. Мелкие частицы на вершинах вытянутых фрагментов, составляющих волнистую поверхность

Рис. 20. Мелкие частицы на боковых частях фрагментов, составляющих волнистую поверхность

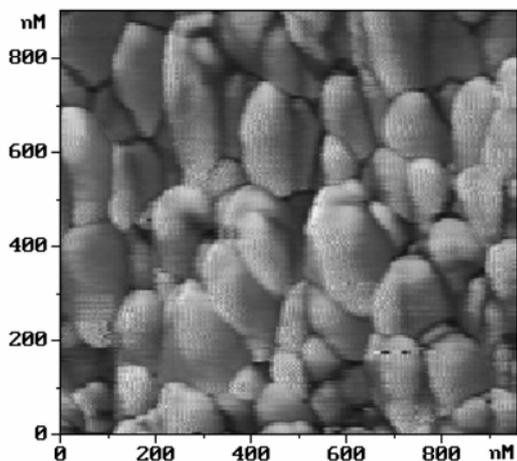
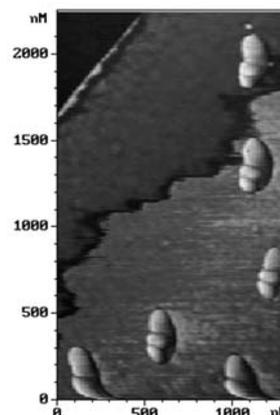
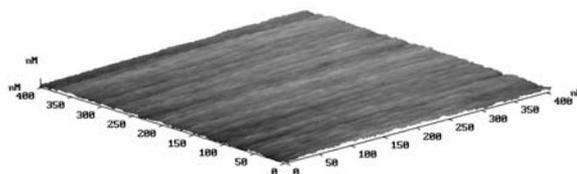


Рис. 21. Скопление мелких частиц в верхних частях трубчатых образований

Рис. 22. Гладкий тип поверхности трубчатых частиц



3.2.4. Определение удельной поверхности материала шихты методом тепловой десорбции азота

Измерение удельной поверхности проводили под руководством Е.П.Чиненниковой. Измерения проводили по стандартной лабораторной методике на газометре «ГХ-1».

Для определения удельной поверхности материала шихты, взятой из лодочки, измеряли количества азота, сорбированного препаратом шихты и образцом оксида алюминия с известной удельной поверхностью ($83 \text{ м}^2/\text{г}$). Расчет проводили по формуле:

$$S_X = \frac{Q_X M_{cm} S_{cm}}{M_X Q_{cm}}, \quad (3)$$

где S_X и S_{cm} – удельные поверхности неизвестного и стандартного образцов ($\text{м}^2/\text{г}$); M_X и M_{cm} – массы навесок образцов (г); Q_X и Q_{cm} – площади десорбционных пиков (усл. ед.).

Для удобства вводили коэффициент, который устанавливает соответствие между получаемыми в эксперименте условными единицами площади десорбционного пика и площадью поверхности образца:

$$K = \frac{Q_{cm}}{M_{cm} S_{cm}}, \quad (4)$$

так что удельная поверхность образца может быть найдена из соотношения:

$$S_X = \frac{Q_X}{M_X K}. \quad (5)$$

Результаты измерений приведены в табл. 8.

Таблица 8

Определение удельной площади поверхности материала шихты

Образец	Масса навески	Q (площадь десорбционного пика), усл. ед.			Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
		1	2	Среднее	
1. Стандарт	0,1061	421309	400788	411049	83
3. Al_2O_3	0,0194	4130	10361	7246	8,00

Следует отметить, что применение указанного способа вычисления удельной поверхности предполагает, что на единице поверхности сорбентов различной природы адсорбируется одинаковое количество азота, что может вводить большую ошибку в получаемое значение удельной поверхности.

3.2.5. Рентгенофазовый анализ

Рентгенографическое исследование материала макротрубок проводили под руководством ст.н.с. Ю.А.Великодного по методу Гинье и на дифрактометре «STADI/P» фирмы STOE с координатным детектором и медным анодом (λ Cu $K_{\alpha 1}$ 1,54056 Å).

Снятая методом Гинье рентгенограмма дифракционных рефлексов не содержала. Дифрактограмма, полученная при съемке на дифрактометре в течение 9 ч образца массой 50 мг, приготовленного механическим измельчением (без перетирания) макротрубок, приведена на рис. 23.

На этом же рисунке приведен график изменения с ростом угла 2θ интенсивности фона, обусловленного подложкой. На приведенной дифрактограмме можно отметить наличие двух максимумов ($43,70^\circ$ и $51,20^\circ$), отвечающих фазе корунда. Третий пик, имеющийся на дифрактограмме образца при $56,66^\circ$, совпадает с пиком на фоновой кривой. Этот максимум может быть отнесен как к фазе корунда, так и к подложке.

При исследовании на дифрактометре образца, приготовленного тщательным перетиранием макротрубок, оказалось, что образец рентгеноаморфен.

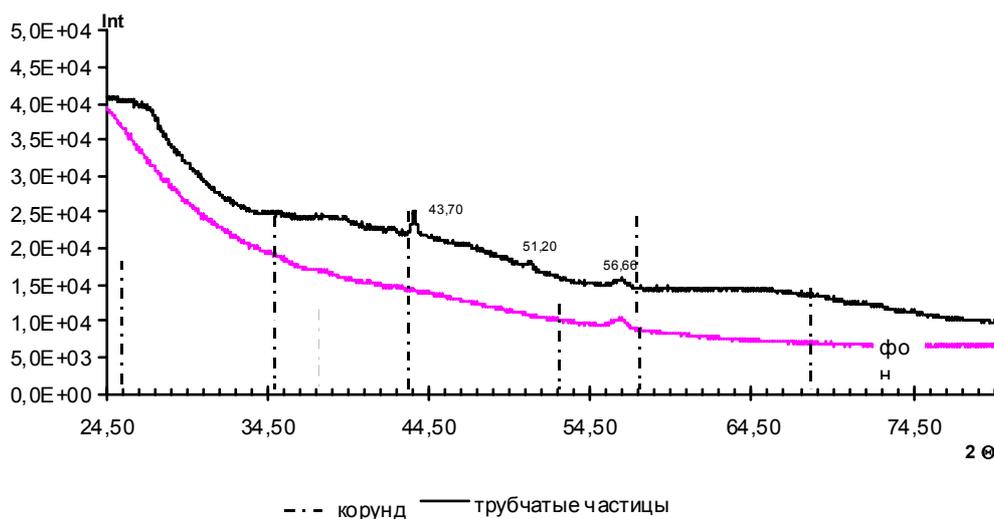


Рис. 23. Рентгенофазовый анализ образцов исходных не отожженных трубок (для сравнения приведена штрихграмма спектра корунда [105])

При рентгенографическом исследовании образца, полученного из исходных трубчатых частиц при их тщательном перетирании с последующим отжигом при 900°C в течение 10 ч, была получена дифракционная картина, характерная для корунда (рис. 24), табл. 9.

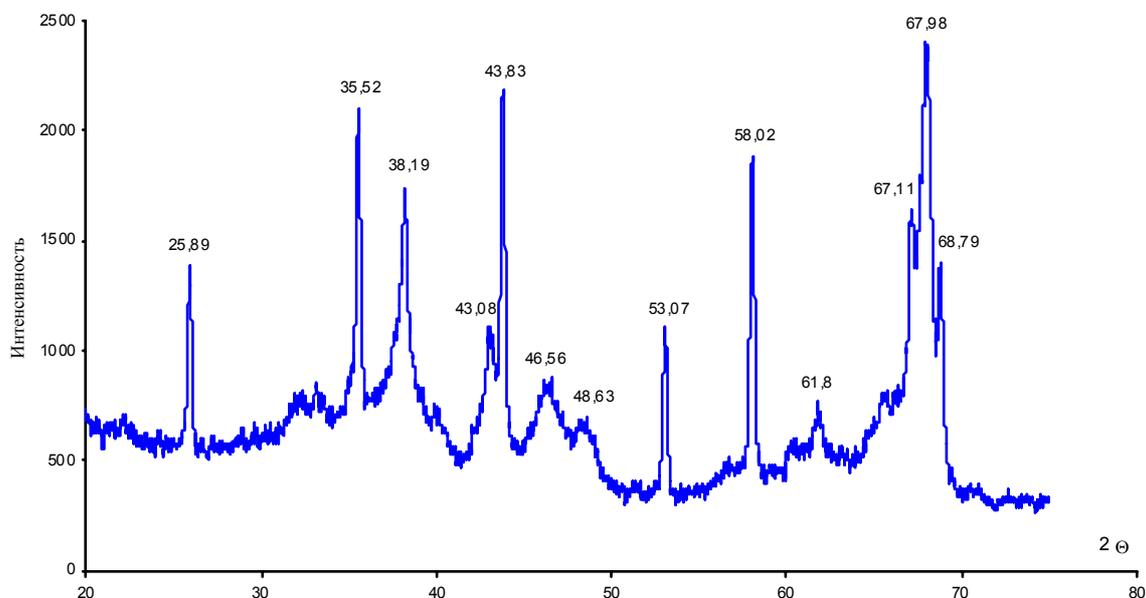


Рис. 24. Рентгенофазовый анализ образца, полученного из трубчатых частиц при их тщательном перетирании и последующем отжиге при 900 °С в течение 10 ч

Таблица 9

Линии спектра материала трубчатых частиц, отожженных при 900°C в течение 10 ч и соответствующие им линии и кристаллографические индексы α -Al₂O₃

2 θ , α -Al ₂ O ₃	Интенсивность	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 θ , образец	Интенсивность
25,68	77	0	1	2	25,89	53
35,14	90	1	0	4	35,52	87
37,92	38	1	1	0	38,19	69
43,52	100	1	1	3	43,46	29
					46,56	29
					48,63	21
52,65	58	0	2	4	53,07	40
57,64	90	1	1	6	58,02	77
61,39	21	0	1	8	61,80	24
66,59	49	2	1	4	66,45	45
68,45	60	3	0	0	68,42	77

Как видно из табл. 9, линии 46,56 и 48,63° не относятся к фазе корунда. Согласно литературным данным, они могут быть отнесены к фазе β -, κ -, или χ -Al₂O₃.

3.2.6. Исследование спектров ЯМР(^{27}Al и ^1H)

Для определения характера химического окружения атомов алюминия в получаемых образцах оксида алюминия был выполнен анализ спектров ЯМР (^{27}Al) этих образцов. Съемку проводили под руководством ст.н.с. В.И.Привалова в ИОНХ им. Курнакова РАН на ЯМР-спектрометре «АС-200» фирмы «Bruker». В качестве образца сравнения служил кристаллогидрат нитрата алюминия, для которого известно, что координационный полиэдр – октаэдр.

Исследованию были подвергнуты 5 образцов: образец №1 – препарат макротрубок, полученных по стандартной методике из чистого AlCl_3 ; образец №2 – препарат шихты после проведения эксперимента по получению макротрубок; образец №3 – препарат белого налета, собранного из газовой фазы; образец №4 – препарат вещества, собранного с внутренних стенок кварцевой трубки; образец №5 – препарат вещества, собранного со стенок лодочки. Все препараты тщательно перетирали в фарфоровой ступке и помещали в ампулы для снятия спектров ЯМР. Полученные ЯМР-спектры приведены на рис 25-29.

Кроме того, для образцов №1 и №3 были сняты спектры ЯМР(^1H). Эти спектры приведены на рис. 30.

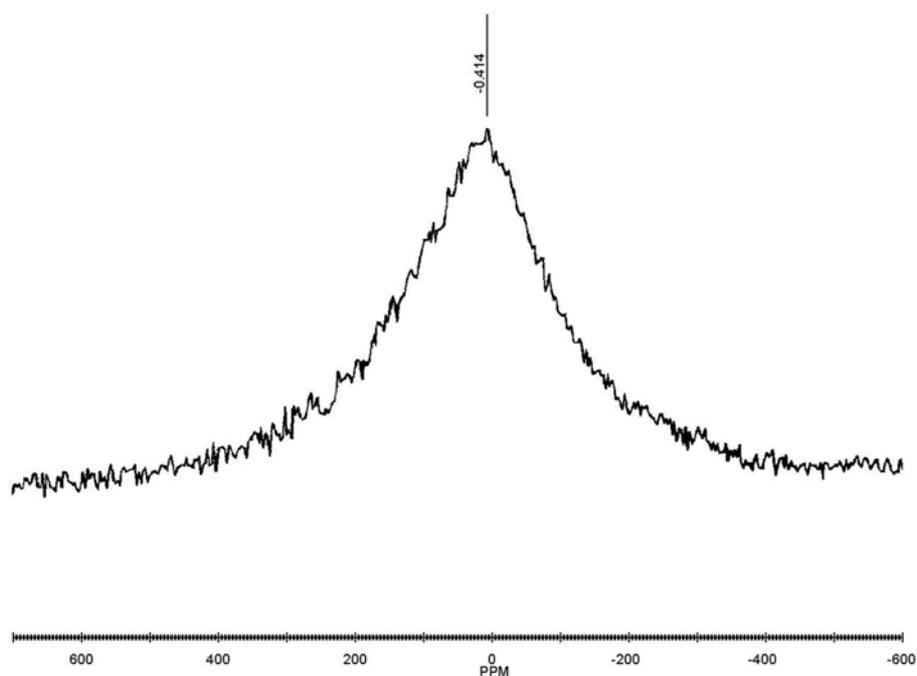


Рис. 25. Спектр ЯМР (^{27}Al) препарата трубчатых образований

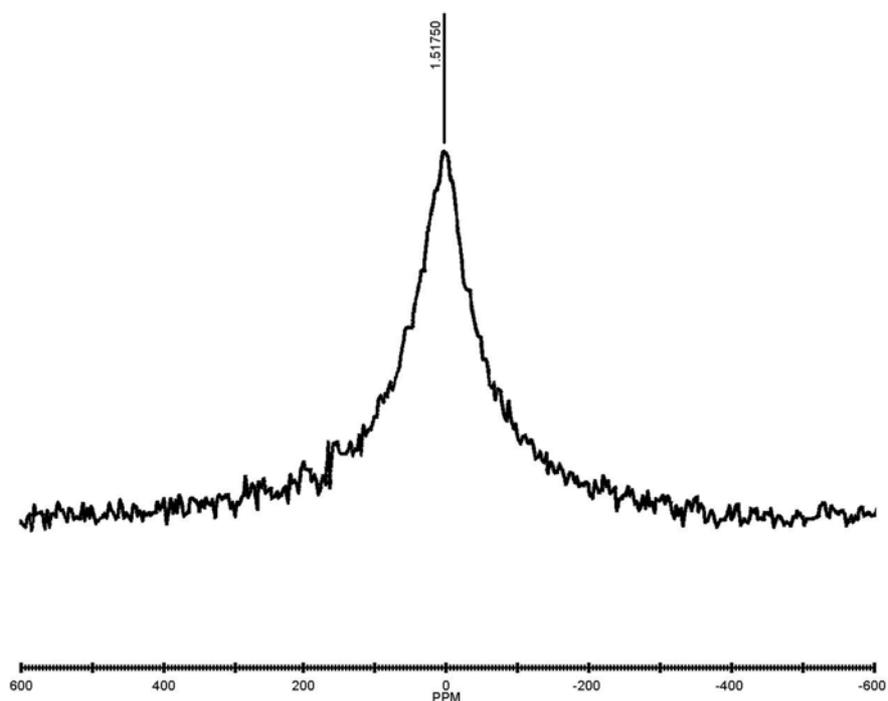


Рис. 26. Спектр ЯМР (^{27}Al) белого налета, собранного в газовой фазе

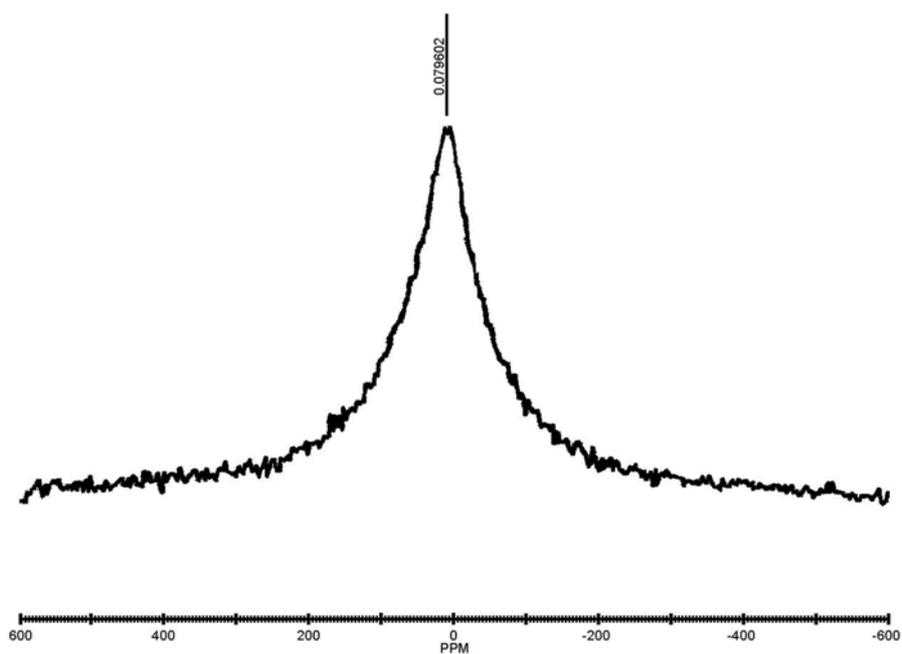


Рис. 27. Спектр ЯМР (^{27}Al) белого налета, собранного со стенок кварцевой трубки

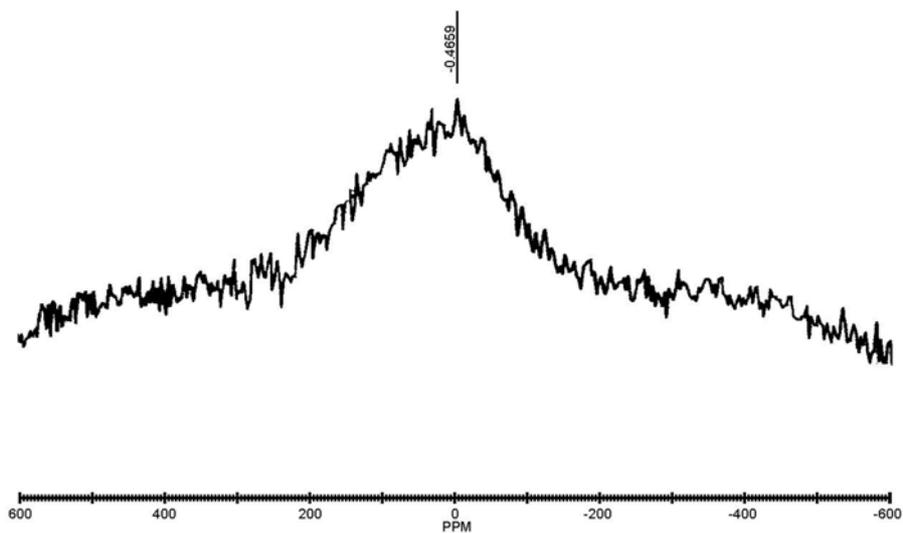


Рис. 28. Спектр ЯМР (^{27}Al) белого налета, собранного со стенок фарфоровой лодочки

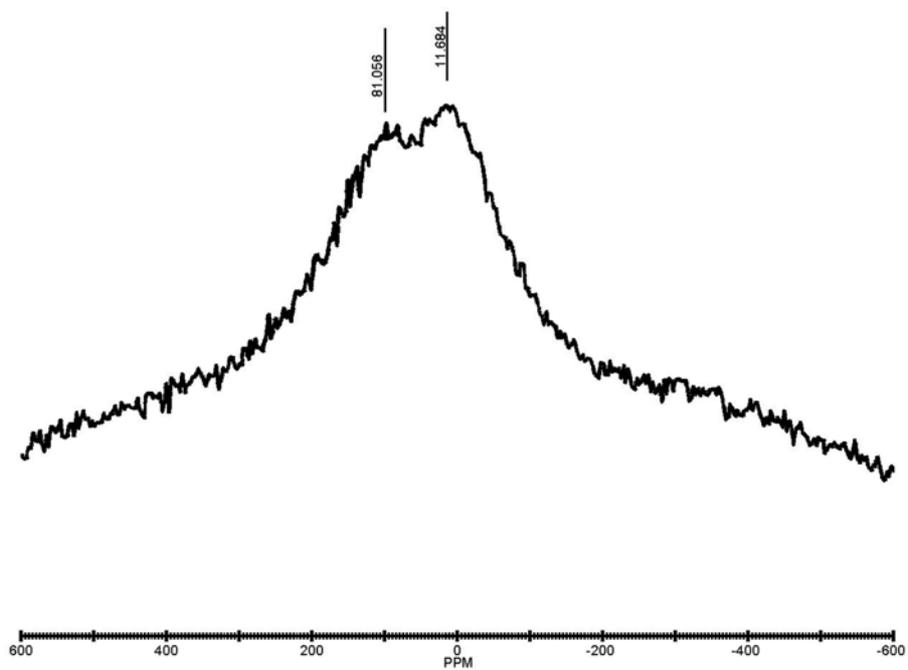


Рис. 29. Спектр ЯМР (^{27}Al) препарата шихты из фарфоровой лодочки

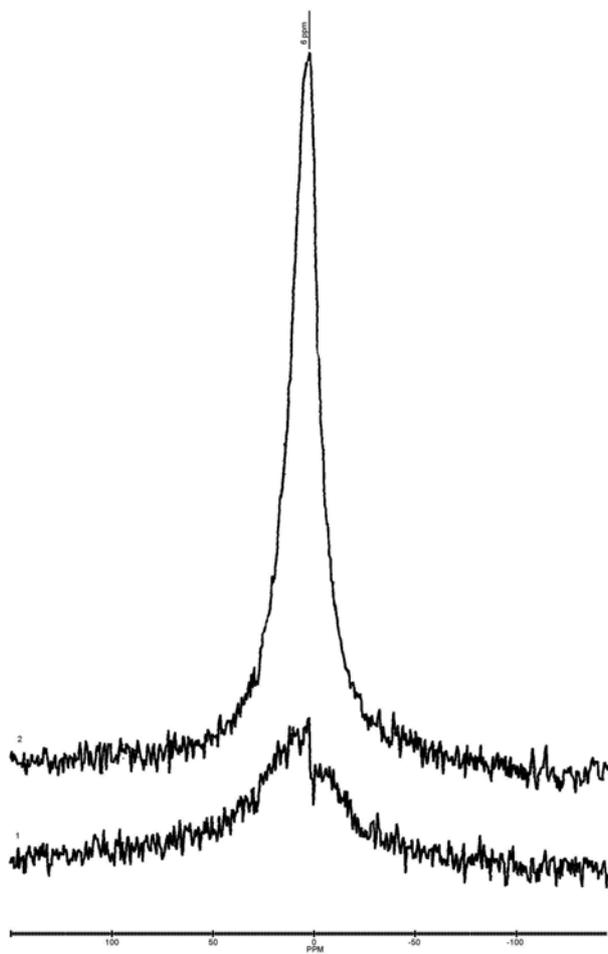


Рис. 30. Спектр ЯМР (^1H) препаратов трубочатых частиц (1) и белого налета, собранного из газовой фазы (2)

3.2.7. ИК-спектроскопия

ИК-спектр материала макротрубок был снят под руководством А.М.Богданова на ИК-Фурье спектрометре «Spectrum-2000» фирмы «Perkin - Elmer» с ИК-микроскопом и ртуть-кадмий-теллурическим детектором, охлаждаемым жидким азотом. Полученный спектр приведен на рис. 31. На этом же рисунке приведен ИК-спектр Al_2O_3 , приведенный в справочнике [106].

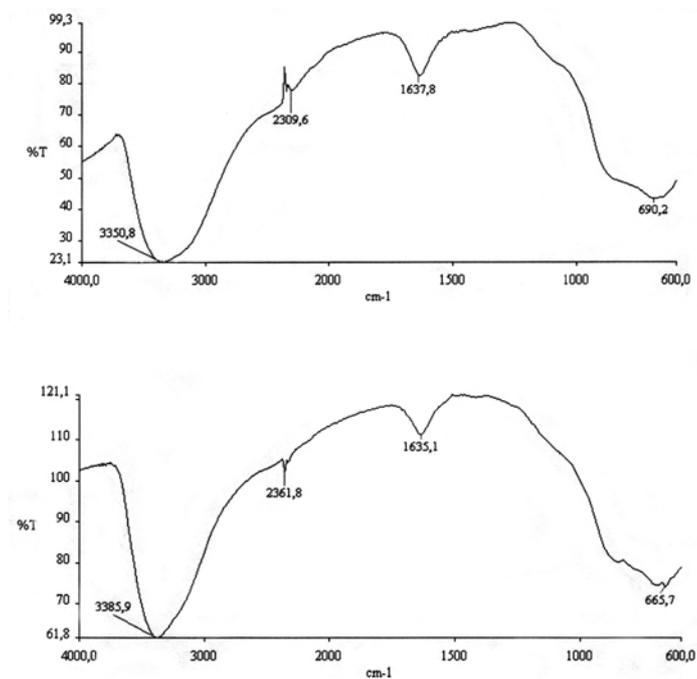


Рис. 31. ИК – спектр материала трубчатых частиц (вверху)
и описанный для Al_2O_3 в [106] (внизу)

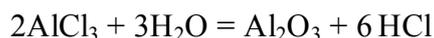
4. Обсуждение результатов

4.1. Состав и морфология полученных частиц в форме полых трубок

4.1.1. Химический и фазовый состав

Основываясь на результатах проведенных исследований полых макрочастиц, можно заключить, что они представляют собой новую морфологическую модификацию аморфного оксида алюминия. Основания для вывода о том, что полые макротрубки представляют собой оксид алюминия, следующие:

1. Исходным материалом для образования полых трубок служил частично гидролизированный хлорид алюминия. Из литературы известно, что при нагревании такого вещества протекает реакция:



Анализ возможных кристаллических и аморфных форм Al_2O_3 дан в разделе 2.7.2. «Оксид алюминия» литературного обзора. В нашем случае, судя по данным рентгенофазового анализа, образуется рентгеноаморфное вещество.

2. Кроме Al_2O_3 , при протекании указанной выше реакции может происходить (особенно при невысоких температурах проведения реакции, как это имеет место в нашем случае) образование различных гидроксоформ типа $\text{AlO}_x(\text{OH})_y$. Образующиеся при сравнительно низких температурах гидроксоформы алюминия обычно рентгеноаморфны и термически неустойчивы.

Возможно, материал полых трубок содержит небольшую примесь таких гидроксоформ (данные о том, что группы OH присутствуют в материале полых

трубок, получены с использованием ЯМР(^1H) – спектроскопии, см. рис. 30 в разделе 3.2.6. «Исследование спектров ЯМР(^{27}Al и ^1H)»).

То, что содержание групп ОН в материале микротрубок невелико, следует из исследования поведения трубок при их нагревании до 600°C : после прокаливания ни внешний вид, ни механическая прочность трубок не изменились, не наблюдалось растрескивания материала трубок на мелкие фрагменты.

3. Рентгенограмма образца, приведенная на рис. 23, показывает, что в образце присутствует мотив корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), а рентгенограмма образца, прокаленного при 900°C , свидетельствует о том, что материал макротрубок при этом превратился хорошо закристаллизованный корунд (рис. 24).

4. ИК-спектр исследованного образца оказался близок в приведенному в литературе ИК-спектру соединения состава Al_2O_3 (рис. 31). Из этого следует, что ближайшее окружение атомов в изученном нами образце сходно с тем, которое имеет место в образце, использованном для получения приведенного в справочнике [106] (рис. 31) ИК-спектра.

5. Спектр ЯМР (^{27}Al) (рис. 25) показывает, что в образце содержатся атомы алюминия, имеющие характерную для оксида алюминия октаэдрическую координацию атомами кислорода.

Из приведенных в табл. 2-3 данных следует, что в составе материала полых частиц постоянно присутствует небольшая (2-3 ат. %) примесь хлора. При использовании в качестве исходного материала для получения макротрубок не чистого AlCl_3 , а смеси хлоридов алюминия и железа, материал этих трубок может содержать значительные количества железа (см. табл. 7). Однако можно отметить, что наличие примеси железа на морфологии полых частиц практически не сказывается. Сделать однозначный вывод о том, влияет или нет на нее примесь хлора, по нашим данным нельзя.

Таким образом, полученные данные позволяют утверждать, что образующиеся макротрубки состоят из рентгеноаморфного оксида алюминия, в составе которого имеется небольшая примесь атомов хлора и групп ОН.

4.1.2. Морфология и внутреннее строение макротрубок

Из полученных электронно-микроскопических снимков (рис. 7) можно заключить, что макротрубки на протяжении всей своей длины имеют примерно одинаковый внешний и внутренний диаметр. Кверху они, как правило, расширяются, образуя при этом своеобразный раструб, или «головку». Длина полученных макротрубок составляет от 30-50 мкм до 6 см, толщина стенок каждой трубки составляет около 0,10-0,15 от внешнего диаметра.

Макротрубки составлены из плотно прилегающих друг к другу вытянутых по оси трубки небольших фрагментов. Поверхность трубчатых частиц имеет волнообразный характер, при этом вытянутые фрагменты, составляющие поверхность, имеют длину от нескольких микрометров до нескольких сотен микрометров и ширину порядка 2,5-3,5 мкм.

Внутренняя поверхность макротрубок имеет такой же характер, как и внешняя поверхность, за исключением случаев, когда (чаще всего в нижних участках поверхности, сформировавшихся на ранних стадиях роста), она оказывается достаточно гладкой (по данным атомно-силовой микроскопии перепад высот на таких участках может не превышать 10-20 нм).

Как внешняя, так и внутренняя поверхность макротрубок часто фрагментирована не только вдоль оси трубки, но также и поперек этой оси. При этом функция распределения по максимальному размеру таких фрагментов удовлетворительно совпадает по форме с участком (рис. 32) аналогичной функции для белого налета (другой морфологической формой оксида алюминия, присутствующей в системе). Это позволяет предположить, что обе эти формы Al_2O_3 имеют одинаковое происхождение.

Можно также сделать вывод о том, что макротрубки образуются за счет плотного срастания именно наночастиц Al_2O_3 , образующихся в процессе термического гидролиза паров хлорида алюминия. Такие первичные частицы, вероятно, участвуя в построении трубки, срастаются между собой. При этом их размер увеличивается.

Наличием в стенках макротрубок вытянутых фрагментов, ориентированных вдоль оси трубки, можно объяснить и определенную механическую прочность – способность выдерживать значительный изгиб.

Нагревание до 600°C не привело к изменению фазового состава материала трубчатых частиц. При хранении на воздухе в течение 3-5 месяцев макротрубки сохранили свою механическую прочность. Все это говорит о стабильности составляющих макротрубки фрагментов. Наличие на макротрубках горизонтальных «перетяжек» можно объяснить ступенчатым (импульсным) характером разложения исходной шихты, что связано с присутствием в шихте разных по размеру и внутреннему строению фрагментов.

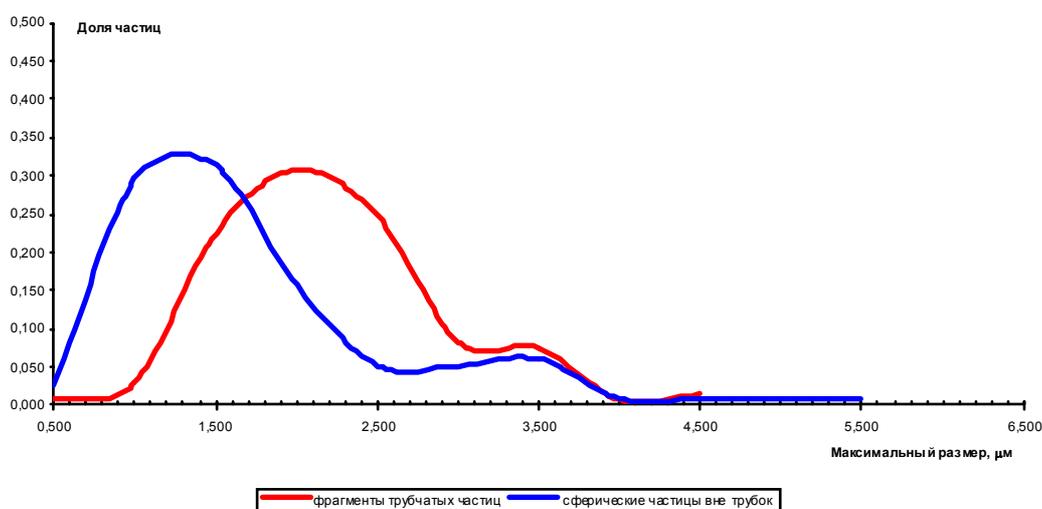


Рис. 32. Дифференциальные функции распределения частиц, участвующих в построении трубчатых образований

Обнаружение на дифрактограмме материала макротрубок двух дифракционных максимумов слабой интенсивности, один из которых ($43,70^\circ$) отвечает наиболее сильной линии корунда (113), свидетельствует о наличии у материала, составляющего макротрубки, некоторых кристаллографических направлений, характерных для корунда. Именно эти направления, очевидно, отвечают за анизотропное строение трубчатых частиц – так, при тщательном перетирании эти рентгеновские рефлексии исчезают, что говорит о том, что текстура материала является необходимым условием для существования данных преимущественных направлений. Возможно, сращивание первичных наночастиц происходит именно вдоль указанных направлений. Анизотропия сращивания столь велика, что некоторые макротрубки раскалываются строго вдоль своей вертикальной оси (рис. 9).

Отметим, что на рентгенограмме образца макротрубок, приготовленного при тщательном перетирании образца, полученного из смеси гидролизированных хлоридов алюминия и железа (съемка по методу Гинье), отмечен только один отчетливый рефлекс при $44,42^\circ$, соответствующий линии α -железа (110). Как уже было отмечено (табл. 7), при введении примеси FeCl_3 в исходный AlCl_3 происходит сегрегация железа, образующегося при нагревании трубок в восстановительной (H_2) атмосфере, на верхних участках трубчатых частиц.

Важные выводы о внутреннем строении материала макротрубок можно сделать из анализа полученных спектров ЯМР(^{27}Al). Как оказалось, образцы № 2 и № 3 идентичны по значениям химического сдвига. Максимумы пиков в этих спектрах лежат в узком интервале $0,08 - 1,52$ ppm, а ширина пиков на половине высоты составляет 5530 и 6020 соответственно.

Малую интенсивность спектра ЯМР образца № 4 (максимум спектра отвечает $-0,47$ ppm) и уширение линии можно объяснить небольшой плотностью этого препарата и низким по абсолютной величине содержанием в нем ядер ^{27}Al . Химические сдвиги, отвечающие максимумам спектров препаратов № 3, № 4 и № 5, находящиеся в узком интервале от $-0,47$ до $1,52$ ppm, позволяют предположить, что белый налет, собранный в различных местах системы, представляет собой одну морфологическую форму Al_2O_3 , в которой ядра алюминия окружены октаэдром из ядер кислорода (рис. 27-29).

Этот вывод подтверждает сопоставление найденных нами из спектров ЯМР значений химических сдвигов для ядер ^{27}Al со значениями химических сдвигов, приведенными в литературе [107]. В частности, максимум на спектре препарата трубчатых частиц (рис. 25), отвечающий значению химического сдвига $-0,41$, свидетельствует об октаэдрическом окружении ядер ^{27}Al в этих частицах. Но большое значение ширины спектра на половине высоты (12700 Гц) говорит о возможности изотропного ре-ориентационного вращения групп ядерных спинов при наложении внешнего магнитного поля. Об этом же свидетельствует и тот факт, что при анализе формы линии спектра по программе LINESIM (математическое обеспечение спектрометра АС-200) по итеративной процедуре линия ЯМР (^{27}Al) трубчатых частиц с высокой точностью аппроксимируется лоренцевской формой с шириной линии на

полувысоте 13300 Гц (максимум симулированного спектра отвечает значению 13,7 ppm).

Установлено [108], что линии магнитного резонанса ядер со спином $\frac{1}{2}$, имеющие гауссову форму, характерны для кристаллических и стеклообразных, аморфных образцов с жесткой решеткой, в структуре которых нет выделенных ядерных спиновых групп, и форма линии поглощения определяется случайным (квазислучайным для кристаллов) статистическим распределением ядерных спинов в окрестности ядерной спиновой метки. Напротив, лоренцевская форма линии характерна для полностью аморфных веществ, в которых можно выделить некоторые агломераты субъединиц, обладающих магнитными свойствами, ведущих себя при наложении внешнего переменного магнитного поля как единое целое.

На этом основании можно предположить наличие в материале макротрубок агломератов кислородно-алюминиевых октаэдров, выступающих при наложении внешнего магнитного поля как единое целое.

Анализ спектра ЯМР препарата шихты (рис. 29) показывает, что в шихте оксид алюминия присутствует как в тетраэдрической, так и в октаэдрической модификации. Если первый максимум (11,69 ppm) лежит в области, отвечающей октаэдру, то второй (81,06 ppm) соответствует чисто тетраэдрическому окружению алюминия кислородом. Таким образом, в шихте присутствует модификация оксида алюминия, отсутствующая во всех других препаратах, что позволяет сделать вывод о том, что данная модификация не принимает участия в построении как макротрубок, так и частиц аэрозоля Al_2O_3 , формирующегося в газовой фазе. Очевидно, образование данной морфологической формы протекает на поверхности частично гидролизованного хлорида алюминия (в котором алюминий имеет тетраэдрическое окружение), и характер координационного многогранника при этом не изменяется.

В спектрах ЯМР (1H) образцов № 1 и № 2 (рис. 30) обе полученные линии имеют максимум при 6 ppm, что соответствует протонам гидроксогрупп. Однако при сравнении площадей фигур 1 и 2 оказалось, что, если площадь фигуры 2 принять за 100 %, то площадь 1 составляет 42 %. Иными словами, гидроксогрупп в препарате 2 как минимум в два раза больше, чем в препарате 1. Если принять во внимание, что при комнатной температуре именно гидрофильная поверхность оксида алюминия чаще всего оказывается покрытой

слоем из гидроксогрупп, то становится очевидным, что при одинаковой геометрии составных частиц и плотности распределения этих групп по поверхности (в отсутствие порозности) средний размер составных частиц в случае белого налета (препарат № 2) больше, чем в трубчатых образованиях (препарат № 1) как минимум в $\sqrt{2}$ раз.

4.2. Модель образования трубчатых частиц

Исходя из имеющихся данных, можно предложить следующий механизм формирования трубчатых частиц. Исходный безводный хлорид алюминия при хранении во влажной атмосфере сорбирует из газовой фазы пары воды. При этом часть поглощенной воды вступает в химическое превращение – гидролиз поверхностных слоев хлорида алюминия. В результате на поверхности препарата формируется слой, содержащий, помимо хлорида алюминия, оксид и гидроксохлоридные формы алюминия.

Следует отметить, однако, что доля поглощенной воды, участвующей в гидролизе при комнатной температуре, невелика, и составляет не более 20 % от всей поглощенной воды. Возможно, вода покрывает поверхность тонкой пленкой так, что возникает насыщенный раствор хлорида алюминия. При последующем нагревании лодочки с образцом поверхностная вода быстро испаряется, и поверхность материала в лодочке покрывает достаточно плотная твердая корка, состоящая из оксидных, гидроксидных и гидроксохлоридных форм алюминия.

С ростом температуры образца при его нагревании в электрической печи возрастает давление паров воды. Одновременно с этим увеличивается и давление паров хлорида алюминия (Al_2Cl_6). Пары H_2O и Al_2Cl_6 через каналы, имеющиеся в насыпном слое хлорида алюминия, выходят к поверхности, и при достижении определенного давления прорывают твердую поверхностную корку продуктов гидролиза. При этом пары хлорида алюминия, реагируя с водяным паром, образуют аэрозоль твердых наночастиц оксида алюминия. Эти частицы и формируют струйки белого дыма над поверхностью шихты.

Образовавшиеся первичные наночастицы оксида алюминия могут агломерироваться в газовой фазе, что приводит к формированию более крупных

частиц. Они могут также осаждаться на поверхности препарата или на внутренней поверхности кварцевой трубки. При достижении температуры, близкой к 180 °С, давление насыщенных паров хлорида алюминия достигает 1 атм. Примерно в это же время отмечалось и наиболее интенсивное формирование трубчатых частиц.

Можно предположить, что зародышем формирующихся трубок выступают наночастицы оксида алюминия с октаэдрическим характером координационных многогранников, образовавшиеся в ходе гидролиза в объеме исходного препарата. Наночастицы, оказавшиеся в каналах, по которым на поверхность шихты выходят пары хлорида алюминия, могут служить затравками формирования новой фазы – оксида алюминия. Необходимо отметить, что собственно поверхность препарата (шихты) не может служить такой затравкой, так как оксид алюминия, сформировавшийся на поверхности, состоит из алюминий-кислородных тетраэдров, а трубчатые частицы построены из октаэдров.

Рост зародышей фазы оксида алюминия происходит за счет присоединения первичных наночастиц, образующихся как в объеме газовой фазы, так и в газовой фазе на выходе из каналов. В результате каналы изнутри покрываются слоем оксида алюминия. Из-за частично ковалентного характера связи Al – O и ее пространственной направленности срастание частиц приводит к формированию плотной трубки. В формировании трубки участвуют только те наночастицы Al_2O_3 , связи на поверхности которых имеют определенную ориентацию и способны плотно срачиваться с другими имеющимися на поверхности наночастицами. Остальные наночастицы Al_2O_3 выходят из отверстия трубки и оседают внутри прибора. Как только кольцо из Al_2O_3 в канале замыкается, прекращается доступ сорбированной воды из стенок канала к парам Al_2Cl_6 , выходящим по каналу со дна лодочки вверх. Доступ к парам воды остается лишь на выходе из растущей трубки – туда вода поступает, испаряясь с поверхности образца. В определенный момент фронт агрегирующегося на стенках каналов оксида алюминия выходит на поверхность и продолжает расти уже над поверхностью находящегося в лодочке препарата. Таким образом, далее образование первичных наночастиц Al_2O_3 происходит только на выходе из трубки.

Это подтверждается тем фактом, что толщина стенок трубчатой частицы, достигнув некоторого значения, далее не увеличивается и остается постоянной на протяжении всей длины трубки. Присоединением именно наночастиц, а не отдельных атомов алюминия и кислорода к растущей макротрубке можно объяснить наблюдаемую высокую скорость ее роста, достигающую 1 мм/с. Такое присоединение возможно только тогда, когда наночастицы сразу же после их образования могут контактировать со стенками растущей макротрубки. Если конец макротрубки обламывался, то даже в том случае, когда он продолжал оставаться в окружении аэрозольных наночастиц Al_2O_3 , рост обломка не наблюдался. Увеличивалась длина лишь той части, которая была расположена вертикально, и через которую из канала в шихте мог поступать «строительный материал» - наночастицы оксида алюминия.

При прохождении аэрозоля Al_2Cl_6 по внутреннему каналу макротрубки происходит «залечивание» дефектов внутренних поверхностей: неровностей на внешних стенках макротрубок наблюдается значительно больше, чем на внутренних стенках. Вероятно, это возможно благодаря тому, что какая-то часть паров воды все же диффундировала сквозь стенки каналов из гидролизованного слоя, окружавшего трубку, и через конец трубки. Но как только поток водяных паров исчезал, подобное «залечивание» прекращалось – этим объясняется тот факт, что доминирующим типом внутренней поверхности является «волнистый», а не гладкий.

Увеличение длины макротрубки продолжалось до тех пор, пока не прекращалась подача одного из компонентов системы – паров воды и (или) хлорида алюминия. Как правило, это происходило при температуре 200-210 °С. На конечных стадиях роста трубчатых частиц скорость выделения из них аэрозоля заметно снижалась, что приводило к увеличению диаметра этой части трубки и формированию «раструбов».

После окончания роста трубчатых частиц более мелкие частицы оксида алюминия, находящиеся в окружающей среде в виде аэрозоля, оседали и покрывали белым налетом оставшуюся в лодочке шихту и сами трубчатые частицы в виде.

То, что образование трубчатых частиц возможно только при давлении паров воды не ниже некоторого определенного значения, подтверждает эксперимент, описанный в разделе 3.1.8. Опыт по получению трубчатых частиц

был проведен при тех же условиях, но при давлении в системе около 1,5 кПа (водоструйный насос). При этом формирования трубчатых частиц отмечено не было – очевидно, что содержание паров воды в системе при таких условиях ничтожно мало, так как испаряющаяся вода тут же отводится из системы.

4.3. Оценка размера первичных наночастиц оксида алюминия

Зная продолжительность формирования трубчатых частиц, можно на основе молекулярно-кинетической теории оценить размер первичных наночастиц оксида алюминия. Число столкновений с единичной поверхностью в единицу времени (в случае идеального газа) равно:

$$\nu = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle V \rangle, \quad (6)$$

где ν - число столкновений с единичной поверхностью в единицу времени; N - число частиц в объеме V (м^3); $\langle V \rangle$ - средняя скорость частиц. Эта скорость в соответствии с законом распределения Максвелла, равна:

$$\langle V \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad (7)$$

где T - температура, К; а $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; m - масса частицы, кг.

Если предположить, что трубчатая частица построена из материала с плотностью $4,0 \text{ г/см}^3$ (такова плотность оксида алюминия), ее внешний диаметр составляет 100 мкм, а внутренний – 80 мкм, то масса 1 см макротрубки будет равна $1,13 \cdot 10^{-7}$ кг. При среднем времени роста такой трубки 10 с скорость роста составит $1,13 \cdot 10^{-8}$ кг/с.

Предположим, что формирование трубчатой частицы протекает из газовой фазы при конденсации шарообразных первичных наночастиц оксида алюминия и примем, что коэффициент конденсации равен единице (все частицы, сталкивающиеся с поперечным кольцевым срезом трубчатой частицы, пристраиваются к нему). Приравняем скорости роста трубки и конденсации первичных частиц:

$$1,13 \cdot 10^{-8} = \frac{1}{4} \frac{N}{V} \langle V \rangle m. \quad (8)$$

Подставляя вместо $\langle V \rangle$ в (8) выражение $\langle V \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ и принимая $T = 180^\circ\text{C}$ (453 К), получаем:

$$\frac{N}{V} r^{\frac{3}{2}} = 1,11 \cdot 10^4 \text{ (м}^{-3/2}\text{)}, \quad (9)$$

где r - радиус сферической частицы, $\frac{N}{V}$ - концентрация частиц в газовой фазе (м^{-3}).

Примем, что 10% (т.е. 50 мг) хлорида алюминия не гидролизировались и при испарении из лодочки переходили в сферические оксидные частицы. Пары хлорида алюминия заполняют весь объем кварцевой трубки ($V = 1,13 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$).

Тогда $N = \frac{3,7 \cdot 10^{-5} \text{ кг}}{\frac{4}{3} \pi r^3 \cdot 4000 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}}$. Подставляя эти значения в (9), получаем, что

средний радиус r первичной наночастицы равен:

$$r = 3,84 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 384 \text{ нм.}$$

Полученное значение r хотя и близко к первому максимуму на дифференциальной функции распределения частиц белого налета по максимальному размеру (рис. 33), хотя и немного выше размера, отвечающего этому максимуму на кривой. Это превышение может быть связано с отличием коэффициента конденсации от единицы, а также уходом частиц из зоны реакции и т.д. Тем не менее, близость оценочного и экспериментально найденного размера наночастиц служит хорошим подтверждением предложенного механизма.

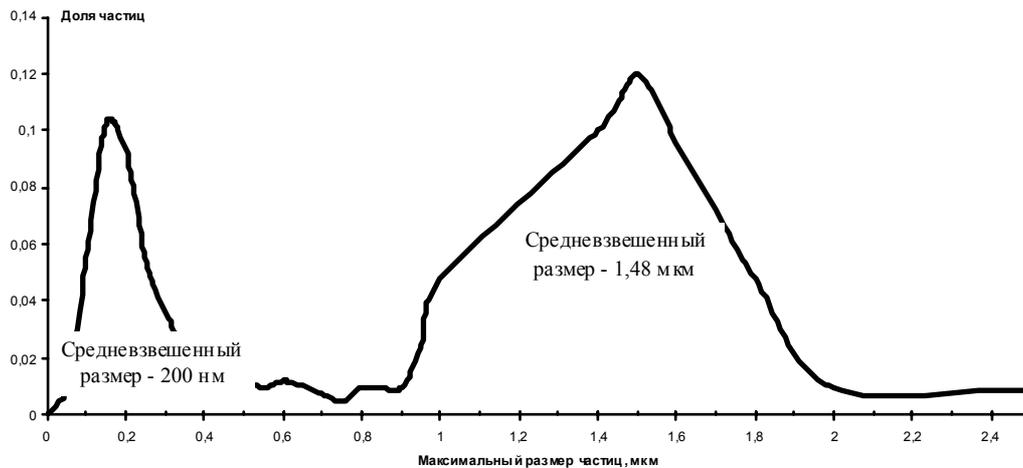


Рис. 33. Экспериментально полученная дифференциальная функция распределения частиц, образующих белый налет, по максимальному размеру

4.4. Возможные применения трубчатых макрочастиц

Как можно заключить из проведенного анализа литературы, оксид алюминия (как в кристаллической, так и в аморфной форме), широко применяют как катализатор при дожигании автомобильного и некоторых других видов топлива, а также в качестве носителя различных катализаторов. Можно предположить, что полученные трубчатые макрочастицы могут найти применение в катализе. Их несомненным преимуществом служит волнистая текстура поверхности, наличие внутренней поверхности, правильная геометрическая форма и механическая устойчивость. Кроме этого, при прокаливании при температурах около 900 °С материал таких трубок переходит из аморфного состояния в форму $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Высокие диэлектрические характеристики оксида алюминия могут также обеспечить использование трубчатых частиц в качестве электро- и теплоизоляторов.

4.5. Другие возможные формы самоорганизации аморфного оксида алюминия

Необходимо отметить, что, помимо трубчатых и сферических частиц, оксид алюминия в наших опытах был получен и в некоторых других морфологических формах. Так, было отмечено образование оксида алюминия в виде тонких пластин большой площади, которые были «свернуты» в спираль (рис. 34).

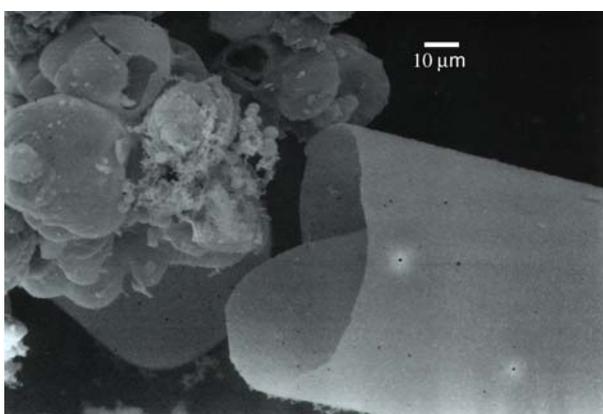


Рис. 34. Тонкая пластина оксида алюминия, свернутая в «спираль»

Кроме этого, на некоторых участках поверхности препарата были обнаружены тонкие цепочечные структуры, составленные из мелких частиц оксида алюминия. Длина таких цепей превышала 100 мкм при толщине менее 1 мкм (рис. 35).

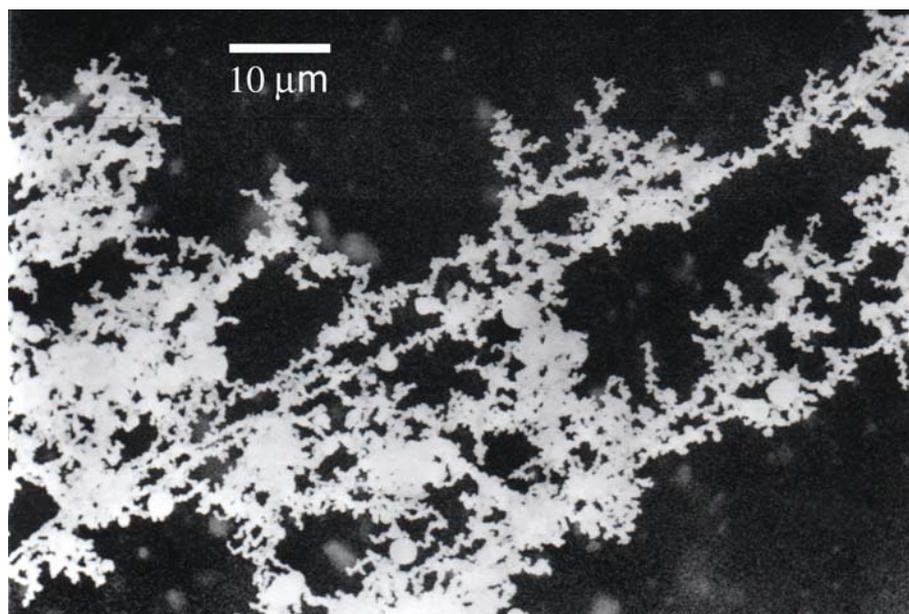


Рис. 35. Тонкие цепочечные структуры оксида алюминия

У основания трубчатых частиц на снимках электронной микроскопии зачастую удавалось обнаруживать своеобразные вздутия («пузыри») (рис. 36).

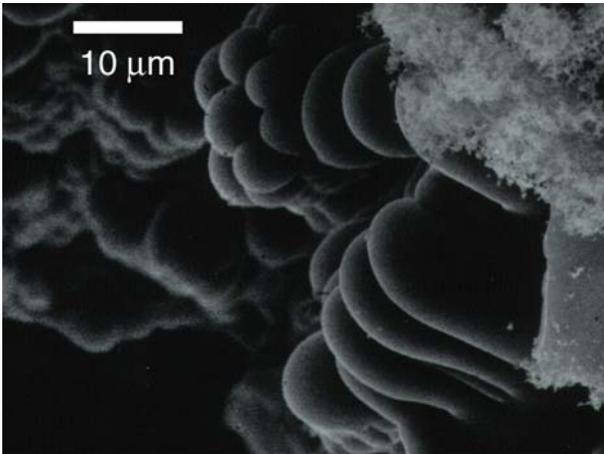


Рис. 36. Вздутия у основания трубчатых частиц

Многообразие морфологических форм оксида алюминия, образующегося в условиях наших экспериментов, свидетельствует о сложности протекающих процессов, а также позволяет сделать вывод о том, что могут существовать и иные механизмы самоорганизации наночастиц оксида алюминия.

4.6. Перспективы получения трубчатых частиц из других соединений

Помимо хлорида алюминия, опыты, аналогичные описанным выше, проводились и с использованием других неорганических хлоридов – FeCl_3 , ZrCl_4 , GaCl_3 и CrCl_3 . Однако ни в одном из этих случаев эффекта формирования трубчатых частиц не наблюдалось.

Исходя из предложенного механизма формирования трубчатых частиц, можно сформулировать следующие условия, выполнение которых необходимо для получения макротрубок описанным методом:

- 1) Вещество, из которого получают трубчатые частицы, должно сублимироваться при сравнительно низких температурах (до $200\text{ }^\circ\text{C}$);
- 2) Это вещество должно поглощать достаточное количество воды и вступать с ней в реакцию гидролиза, однако при комнатной температуре скорость реакции должна быть невелика;
- 3) Скорость гидролиза должна достигать максимума при температурах, близких к температуре сублимации.

Очевидно, при использовании других методов получения трубчатых частиц условия их формирования могут отличаться от перечисленных выше.

5. Выводы

1. Разработана методика воспроизводимого получения механически прочных трубчатых частиц из аморфного оксида алюминия длиной до 6 см и внешним диаметром до 1 мм с толщиной стенок около 1/10 внешнего диаметра.
2. С использованием сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, ЯМР (^{27}Al , ^1H)- и (ИК-спектроскопии, локального энергодисперсионного анализа, рентгенофазового и химического анализов исследованы состав, строение, а также поверхностные и объемные свойства макротрубок.
3. На основании полученных результатов предложен механизм самоорганизации первичных наночастиц оксида алюминия в аморфные макротрубки этого вещества.

6. Список литературы

1. Roth C., Koebrich R. Production of hollow spheres // J. Aerosol. Sci. 1988. V. 19. N 7. P. 939.
2. Hoover M.D. et al. Generation and characterization of respirable beryllium oxide aerosols for toxicity studies // Aerosol Science and Technology. 1988. V. 18. N 1. P.83.
3. Koenig H.P., Koch W., Neder L., Graves U. Chemical and physical characterization of metal grinding dusts // J. Aerosol. Sci. 1987. V. 18. N 6. P. 671.
4. Leong K.H. Morphological control of particles generated from the evaporation of solution droplets: theoretical considerations // J. Aerosol. Sci. 1987. V. 18. N 5. P. 511.
5. Бердоносков С.С., Горелик А.Г. Сублимация в современных химических технологиях: проблемы и достижения // Химическая промышленность. 1993. № 8. С. 47.
6. Бердоносков С.С., Копылова И.А., Мелихов И.В. и др. Феномен образования полых микросфер при испарении капель растворов, диспергированных ультразвуком // Неорганические материалы. 1993. Т. 29, № 6. С. 813.
7. Бердоносков С.С., Бузин О.И., Мелихов И.В., Богданов А.Г. Топохимический маршрут синтеза текстур в форме полых сфер // Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия. 1998. Т. 39. № 2. С.134.
8. Park S.B. Characterization of inorganic particles by atomic force microscopy // Hwahak Konghak. 1999. V. 37. N 6. P. 904.
9. Eckert K.-L., Mathey M., Mayer J., Homberger F.R. et al. Preparation and in vivo testing of porous alumina ceramics for cell carrier applications // Biomaterials. 2000. V. 21. N 1. P. 63.

10. Бердоносое С.С., Кабанов И.А., Бердоносое Д.Г., Мелихов И.В. Образование нитевидных частиц альфа-железа при восстановлении водородом гидроксохлорида железа (III) // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 1. С. 61.
11. Солодовник В.Д. Микрокапсулирование. М.: Химия. 216 с.
12. Plummer J.F. Microspheres (in *Encycl. Polym. Sci. Eng.* 1987. V. 9. P. 788) Wiley: N.Y.
13. Bell P., Brazas R., Ganem D., Maul G.G. Hepatitis delta virus replication generates complexes of large hepatitis delta antigen and antigenomic RNA that affiliate with and alter nuclear domain 10 // *J. Virol.*, 2000. V. 74. N 11. P. 5329.
14. Xing Li, Kato K., Li T., Takeda N., Miyamura T., Hammer L., Cheng R. Recombinant hepatitis E Capsid protein self-assembles into a dual-domain T = 1 particle presenting native virus epitopes // *Virology*. 1999. V. 265. N 1. P. 35.
15. Сидоров Л.Н., Макеев Ю.А. Химия фуллеренов // Соросовский образовательный журнал. 2000. № 5. С. 21.
16. Юровская М.А. Методы получения производных фуллерена C₆₀ // Соросовский образовательный журнал. 2000. № 5. С.26.
17. Kawahashi N., Matijevic E. Preparation of hollow spherical particles of yttrium compounds // *Colloid Interface Sci.* 1991. V. 143. N1. P. 103.
18. Gadalla A.M., Yu H.F. Thermal behavior of Ni(II) nitrate hydrate and its aerosols // *J. Term. Anal.* 1991. V. 37. N 2. P. 319.
19. Liu T.Q., Sakurai O., Mizutani N., Kato M. Preparation of spherical fine ZnO particles by the spray pyrolysis method using ultrasonic atomization techniques // *J. Mater. Sci.* 1986. V. 21. N 10. P. 3698.
20. David A.L. et al. Boron nitride powders formed by aerosol decomposition of poly(borazinyamine) solutions // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1991. V. 74. N 12. P. 3126.
21. Yano T. Preparation of SiC particulate dispersed Al₂O₃ fine powders by pyrolysis method // *Bull. Res. Lab. Nucl. React.* 1999. V. 23. P. 94.
22. Milosevic O.B., Mirkovic M.K., Uskokovic D.P. Characteristics and formation mechanism of BaTiO₃ powders prepared by twin-fluid and ultrasonic spray-pyrolysis methods // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1996. V. 79. N 6. P. 1720.
23. Adachi K., Masui T. Патент Японии 11349324. 1999.

24. *Deptula A., Chmielewski A.G., Wood T.E.* Sol-gel ceramic beads and bubbles – a historical perspective, modern fabrication and cost analysis // *AdV. Sci. Technol.* (Faenza, Italy), 16 (Ceramics: Getting into the 2000's, Pt.D.), 1999. P. 771.
25. *Enomae T., Tsujino K.* Preparation of spherical calcium carbonate particles and their application to papermaking // *Kami Parupu Kenkyu Happyokai Koen Yoshishu*, 66th, 1999. P. 142.
26. *Nishida Sh., Hsu Y.H., Yamada K.* Патент Японии 2000226453. 2000.
27. *Hotta N., Kimura I., Tsukuno A., Saito N., Matsuo Sh.* Synthesis of aluminum nitride by nitridation of floating aluminum particles in nitrogen // *Yogyo Kyokaishi*. 1987. V. 95. N 2. P. 274.
28. *Minagawa M., Minagawa O.* Патент Японии 11062117. 1999.
29. *Matsushita N., Tsuchiya N., Narfutsuka K.* Hydrothermal synthesis of yttria precursor by the urea method // *Shigen to Sozai*. 1999. V. 115. N 3. P. 177.
30. *Minagawa M., Minagawa O.* Патент Японии 2000240223. 2000.
31. *Tani T., Takatori K., Kamiya N.* Патент США 6004525. 1999.
32. *Liu G., Wilcox D.S.* Hollow ceramic mullite microspheres obtained by water extraction of water emulsion // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1994. V. 346. P. 201.
33. *Lenggoro I.W., Hata T., Iskandar F., Lunden M., Okuyama K. J.* An experimental and modeling investigation of particle production by spray pyrolysis using a laminar flow aerosol reactor // *Mater. Res.* 2000. V. 15. N 3. P. 733.
34. *Sakurai O., Mizutani N., Kato M.* Microstructure of strontium titanate spherical fine particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis of metal alkoxide // *Yogyo Kyokaishi*. 1986. V. 94. N 8. P. 813.
35. *Kobayashi J., Itaya Y., Matsuda H., Hasatani M.* Drying behaviour of $ZrOCl_2$ solution droplet in ZrO_2 fine particles production by spray pyrolysis // *Bull. Pol. Acad. Sci.: Tech. Sci.* 2000. V. 48. N 3. P. 383.
36. *Vallet-Regi V. et al.* Texture evolution of SnO_2 synthesized by pyrolysis of an aerosol // *J. Mater. Res.* 1993. V. 8. N 1. P. 138.
37. *Lawton S.A., Theby E.A.* Synthesis of vanadium oxide powders by evaporative decomposition of solutions // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1995. V. 78. N 1. P. 104.
38. *Nadler J.H., Sanders T. H., Cochran J.K.* Aluminium hollow sphere processing // *Mater. Sci Forum* (Pt. 1. Aluminium Alloys: Their Physical and Mechanical Properties). P. 495.

39. *Milosevic O., Kakazey N.G., Tomila T.V., Ristic M.M.* Morphology and microstructure rearrangement inside ZnO particles processed by the spray pyrolysis method // *Sci. Sintering* 2000, 32 (Spec. Issue). P. 159.
40. *Nagashima K., Wada V., Kato A.* Preparation of fine Ni particles by the spray-pyrolysis technique and their film forming properties in the thick film method // *J. Mater. Res.* 1990. V. 5. N 12. P. 2828.
41. *Kato A., Hirata Y.* Sintering behaviour of beta-type alumina powders prepared by spray-pyrolysis technique and electrical conductivity of sintered body // *Kyushu Univ.* 1985. V. 45. N 4. P. 251.
42. *Sebillotte-Arnaud L.* Gelified, rich in solvent cosmetic and/or dermatological composition containing hollow spheres. Европейский патент 692241. 1996.
43. *Kumar K., Petriovich A., Williams C., Van der Sande J.B.* Chemically homogeneous fine-grained Mn-Zn ferrites by spray drying // *J. Appl. Phys.* 1989. V. 95. N 5. P. 2014.
44. *Zhao X. et al.* Preparation of phase homogeneous Mn-Zn ferrite powder by spray pyrolysis // *J. Mater. Res.* 1999. V. 14. N 7. P. 3073.
45. *Gadalla A.M., Yu H.F.* Thermal decomposition of Fe(III) nitrate and its aerosol // *J. Mater. Res.* 1990. V. 5. N 6. P. 1233.
46. *Kaczmarek W.A., Calca A., Ninham B.W.* Preparation of fine, hollow, spherical $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ powders // *Mater. Chem. Phys.* 1992. V. 32. N 1. P. 43.
47. *Che S., Takada K., Mizutani N.* Formation of spherical dense nickel particles by pyrolyzing the aerosol of an ammine complex solution in nitrogen atmosphere // *J. Mater. Sci. Lett.* 1998. V. 17. N 14. P. 1227.
48. *Che S.-L. et al.* Preparation of dense spherical Ni particles and hollow NiO particles by spray pyrolysis // *J. Mater. Sci.* 1999. V. 34. N 6. P. 1313.
49. *Matsuda H., Kumazawa K., Miyoshi K., Kobayashi N., Hasatani M.* Preparation of cobalt oxide fine particles from various aqueous solutions by spray pyrolysis // *Kagaku Kogaku Ronbunshu.* 1990. V. 16. N 2. P. 286.
50. *Roman J., Fabian J.C., Labeau M., Delabouglise G., Vallet-Regi M.* Synthesis, structure, and gas sensitivity properties of $\text{SnO}_2\text{-CuO}$ mixture phase obtained by pyrolysis of an aerosol // *J. Mater. Res.* 1997. V. 12. N 2. P. 560.
51. *Majumdar D., Shefelbine T.A., Kotas T.T., Glicksman H.D.* Copper (I) oxide powder generation by spray pyrolysis // *J. Mater. Res.* 1996. V. 11. N 11. P. 2861.

52. Kang Y.C., Park S.B. Preparation of zinc oxide-dispersed silver particles by spray pyrolysis of colloidal solution // Mater. Lett. 1999. V. 40. N 3. P. 129.
53. Nonaka K., Hayashi S., Okada K., Otsuka N., Yano T. Characterization and control of phase segregation in the fine particles of BaTiO₃ and SrTiO₃ synthesized by the spray pyrolysis method // J. Mater. Res. 1991. V. 6. N 8. P. 1750.
54. Yarpalvi R., Loyalka S.K., Tompson R.V. Aerosol synthesis of spherical PbO particles // J. Mater. Sci. Lett. 1994. V. 13. N 10. P. 749.
55. Vallet-Regi M., Pena J., Martinez A., Gonzalez-Calbet J.M. Influence of the synthetic method on the TiO₂ texture // Solid State Ionics. 1993. V. 63-64, N 1-4. P. 201.
56. Mando R. Патент Японии 09001938. 1997.
57. Phuyt T.C. et al. Palladium metal and palladium oxide particle production by spray pyrolysis // Mater. Res. Bull. 1993. V. 28. N 4. P. 369.
58. Carnes C.L., Klabunde K.J. Synthesis, isolation, and chemical reactivity studies of nanocrystalline zinc oxide // Langmuir. 2000. V. 16. P. 3764.
59. Бердоносков С.С. и др. Образование полых твердых микрочастиц при взаимодействии газа с веществом, содержащимся в переносимых воздушным потоком микрокаплях раствора // Коллоидный журнал. 2001. Т. 63. № 1. С. 4.
60. Tani T., Takatori K., Kamura M. Патент Японии 2000203830. 2000.
61. Bigi A. et al. Synthesis and hydrolysis of octacalcium phosphate: effect of sodium polyacrylate // J. Inorg. Biochem. 1999. V. 75. N 2. P. 145.
62. Yu H.-F., Gadalla A.M. Preparation of NiFe₂O₄ powder by spray pyrolysis of nitrate aerosols in NH₃ // J. Mater. Res. 1996. V. 11. N 3. P. 663.
63. Liang M.-H., Hu Ch.-T., Chang H.-Yi, Lin I-Nan. Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ ceramics synthesized by spray pyrolysis technique // Ferroelectrics. 1999. V. 231. N 1-4. P. 831.
64. Busch S. et al. Biomimetic morphogenesis of fluorapatite-gelatin composites. Fractal growth, the question of intrinsic electric fields, core/shell assemblies, hollow spheres, and reorganization of denaturated collagen // Eur. J. Inorg. Chem. 1999. V. 10. P. 1644.
65. Бердоносков С.С. и др. Патент РФ № 2051010. 1993.
66. Nozawa M., Motomiya K., Tohji K., Matsuoka I. Novel method for preparation of hollow spheres. I. Calcium carbonate hollow spheres with calcium carbonate binder // Nippon Kagaku Kaishi. 1993. N 4. P. 309.

67. *Nozawa M., Yamaoka Sh., Tohji K., Matsuoka I.* Novel preparation method of hollow spheres. III. Quartz hollow spheres with Ni(OH)₂ binder // *Nippon Kagaku Kaishi*. 1995. N 5. P. 343.
68. *Hamada R., Peng Y., Masui T.* Preparation of cerium oxide hollow particles // *Adachi Ginya. Kidorui*. 1999. V. 34. P. 120.
69. *Wilcox D.L., Liu J.G., Look J.L.* Патент США 5492870. 1996.
70. *Yang X., Chaki T.K.* Hollow lead zirconate titanate microspheres prepared by sol-gel/emulsion technique // *Mater. Sci. Eng.*, V. B 39. N 2. P. 123.
71. *Wada K., Wilson M., Kakuto Y., Wada Sh.* Synthesis and characterization of a hollow spherical form of monolayer aluminosilicate // *Claus Clay Miner*. 1988. V. 36. P. 11.
72. *Yamaguchi T., Nakai T., Takeda K.* Synthesis process and structure of Al/Mg-modified silica gel particles // *Shigen to Sozai*. V. 116. N 1. P. 56.
73. *Okada K., Ishino H., Takei T., Hayashi Sh., Yasumori A.* Thermal stability of porous Al₂O₃-SiO₂ ceramics prepared by spray pyrolysis method. *Process. Fabr. Adv. Mater. VI, Proc. Symp., 6th (1998)*. 1997. N 1. P. 1003.
74. *Schulle W., Rudolph K., Borner F.-D.* Application of vibrational densification for the manufacture of ceramic high-temperature filter materials. *Werkstoffwoche '98. B. VII: Symp.9, Keram.: Symp.14, Simul. Keram., 1998*. S. 705.
75. *Kaito Ch. et al.* Growth mechanism of ultrafine tellurium particles produced by the gas evaporation method // *J. Cryst. Growth*. 1994. V. 140. N 1-2. P. 123.
76. *Ajayan P.M., Nugent J.M., Siegel R.W., Weit B., Kohler-Redlich Ph.* Growth of carbon micro-trees // *Nature*. 2000. V. 404. N 6775. P. 243.
77. *Kyotani T., Tsai L.-F., Tomita A.* Preparation of ultrafine carbon tubes in nanochannels of an anodic aluminum oxide film. // *Chem. Mater.* 1996. Vol. 8. N 8. P. 2109.
78. *Han Ch.-Ch., Lee J.-T., Yang R.-W., Chang H., Han Ch.-H.* A new and easy method for making well-organized micrometer-sized carbon tubes and their regularly assembled structures // *Chem Mater*. 1999. Vol. 11. N 7. P. 1806.
79. *Jiang J.Z., Nielsen K.F., Kragh F., Gerward L., Bohr J.* Laser-induced growth of square hollow microtubes on vanadium metal // *J. Mater. Sci. Lett.* 1998. Vol. 17. P. 1301.

80. *Li L., Strachan D.M., Li H., Davis L.L., Qian M.* Crystallization of gadolinium- and lanthanum-containing phases from sodium aluminoborosilicate glasses // *J. Non-Cryst. Sol.* 2000. Vol. 272. P. 46.
81. *Бердоносков С.С. и др.* Нитевидные частицы железа при восстановлении гидроксохлоридных форм железа (III) // *Вестн. Моск. ун-та, сер. 2. Химия.* 2000. Т. 41. N 3. С. 202.
82. *Бердоносков С.С.* Самоорганизация при сублимационно-десублимационных процессах. (Тезисы докладов Первого Всероссийского семинара «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении»). М. 15-17 апреля 1997 г. С. 49.
83. *Cochran J.K.* Ceramic hollow spheres and their applications // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1998. V. 3 N 5. P. 474.
84. *Vallet-Regi M., Nicolopoulos S., Roman J., Martinez A., Gonzalez-Calbet J.L.* Structural characterization of ZrO₂ nanoparticles obtained by spray pyrolysis // *J. Mater. Chem.* 1997. V. 7. N 6. P. 1017.
85. *Ogihara T., Aikiyo H., Ogata N., Mizutani N.* Synthesis and sintering of barium titanate fine powders by ultrasonic spray pyrolysis // *Adv. Power Technol.* 1999. V. 10. N 1. P. 37.
86. *Brewster J.H., Kodas T.T.* Generation of an agglomerated, dense, BaTiO₃ particles by flame-spray pyrolysis // *AIChE J.* 1997. V. 43. N 11A. P. 2665.
87. *Schaefer K.* Патент Германии 19855020. 2000.
88. *Dupuis D., Labarre D., Mur G.* Particles of polymer-calcium carbonate composites and hollow particles of calcium carbonate. Европейский патент 19960306. 1996
89. *Кутенов А.М., Полянин А.Д., Запryanov З.Д., Вязьмин А.В., Казенин Д.А.* Химическая гидродинамика. М.: Бюро Квантум. 1996. 336 с.
90. *Sano Y., Keeu R.B.* The drying of a spherical particle containing colloidal material into a hollow sphere // *Chem. Eng. Sci.* 1982 V. 37. N 6. P. 881.
91. *Мелихов И.В., Горбачевский А.Я., Бердоносков С.С., Кабанов И.А.* Моделирование образования полых сферических частиц. Математические методы в технике и технологиях— ММТТ-12: Сб. трудов Междунар. научн. конф. В 5-ти т. Т.1. Секции 1,2,4 / Новгородск. Гос. ун-Т. Великий Новгород. 1999. С. 53-56; С. 227.
92. *Горелик А.Г. Амитин А.В.* Десублимация в химической промышленности. М.: Химия 1986. 312 с.

93. Мелихов И.В., Бердоносков С.С. К методологии десублимационного получения чистых веществ // Высокочистые вещества. 1991. № 6. С. 64.
94. Toji K. Stratified formation on oil droplets and its application to catalysis // Kinzoku 1998. V. 68. N 4. P. 307.
95. Kang Y.Ch., Roh H.S., Park S.B. Morphology of oxide phosphor particles prepared by colloidal seed-assisted spray pyrolysis // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. N 4. P. 1601.
96. Luo P., Nieh T.G. Preparing hydroxyapatite powders with controlled morphology // Biomaterials. 1996. V. 17. N 20. P. 1959.
97. Sakurai O., Che Sh., Shinozaki K., Mizutani N. Preparation of spherical metal and metaloxide particles using ultrasonic spray pyrolysis // Int. Ceram. Monogr. 1996. 2 (Proceedings of the Second International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, 1996) P. 1637.
98. Milosevic O., Uskokovic D. Synthesis of BaTiO₃ and ZnO varistor precursor powders by reaction spray pyrolysis // Mater. Sci. Eng., A. 1993. V. A168. N 2. P. 249.
99. Alkoy S., Hladky A.C., Dogan A., Cochran J.K., Newnham R.E. Piezoelectric hollow spheres for microprobe hydrophones // Ferroelectrics. 1999. V. 226. N 1-4. P. 11.
100. Koyuhara N., Tanaka T., Matsuzaki T., Ohashi Y. Патент Японии 2000077222. 2000.
101. Lu Y., Bulow M. Analysis of diffusion in hollow geometries // Adsorption. V. 6. N 2. P. 125.
102. Фурман А.А. Неорганические хлориды. М.: Химия, 1980. С. 143-147.
103. Химическая энциклопедия / Гл. ред. Кнунянц И.Л. В 5 т.: т. 1. М.: Сов. Энцикл., 1988. С. 21.
104. Кухлинг Х. Справочник по физике. Изд. 2-е. М.: Мир, 1985, стр. 468.
105. База данных рентгенофазового анализа «PCPDFWIN». Спектр № 431484.
106. Hummel D.O., Schol F. Atlas of Polymer and Plastics Analysis. Vienna-Munich: Karl Henzer Verlag 1982. V.2, Part A, II. P. 891. Spektrum N 4444.
107. Описание ЯМР-спектрометра AC-200. «Bruker». 2000. С. 77.
108. Привалов В.И., Орловский В.П., Сливка О.И., Разгоняева Г.А. Молекулярная динамика коллагеновых волокон, глицина, гидроксиапатита и их соединений *in vitro* по данным ЯМР ¹H, ³¹P // ДАН. Химия. 1998. Т. 361. N 4. С. 503.