

Твердые дисперсные фазы из полых сферических и трубообразных неорганических микрочастиц

С. С. Бердоносков, С. Б. Баронов, Ю. В. Кузьмичева,
Д. Г. Бердоносова, И. В. Мелихов

СЕРГЕЙ СЕРАФИМОВИЧ БЕРДОНОСОВ — кандидат химических наук, доцент Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: процессы формирования дисперсных твердых фаз из пара, модифицирование поликристаллических препаратов, методика преподавания химии в средней школе.

СЕРГЕЙ БОРИСОВИЧ БАРОНОВ — студент Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: исследование гетерогенных процессов в системах «пар—твердое тело».

ЮЛИЯ ВЛАДИМИРОВНА КУЗЬМИЧЕВА — студентка Факультета наук о материалах МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: исследование образования аморфных и кристаллических дисперсных препаратов.

ДИНА ГЕОРГИЕВНА БЕРДОНОСОВА — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: массовая кристаллизация и сорбция.

ИГОРЬ ВИТАЛЬЕВИЧ МЕЛИХОВ — член-корреспондент РАН, профессор, заведующий лабораторией гетерогенных процессов Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Область научных интересов: изучение гетерогенных процессов с участием полидисперсных твердых фаз, сорбция и кристаллизация.

119899 Москва, Ленинские горы, Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова,
E-mail berd@radio.chem.msu.ru

Существующие модели формирования твердых дисперсных фаз из пересыщенной жидкой или паровой среды исходят из представления, что возникающие полидисперсные твердые фазы состоят из отдельных сплошных микрочастиц. Однако экспериментальные исследования, проведенные в последние 10–15 лет, показали, что довольно часто на основе сильнопересыщенных сред образуются не сплошные, а полые частицы и наблюдается сложное текстурирование дисперсных фаз. Обычно размер полых частиц не превышает 5–10 мкм. Нами обнаружено самопроизвольное возникновение сложно текстурированных полых трубчатых частиц длиной до нескольких сантиметров.

Введение

Широкое практическое значение твердых дисперсных фаз стимулирует постоянный интерес исследователей к выявлению механизма их образования (нуклеация, последующий рост нуклов, их агрегация, агломерация и старение). Длительное время господствовала модель, согласно которой каждая отдельная твердая микрочастица, образовавшаяся из раствора или пара в результате каких-либо физико-химических процессов, представляет собой сплошное твердое тело, содержащее то или иное количество различных дефектов (от нульмерных до трехмерных включений маточной среды); возможно формирование порозного конгломерата таких частиц. В частности, предполагалось, что сплошные микрочастицы возникают вне зависимости от того, при каких исходных пересыщениях они образовались и каким физико-химическим воздействиям они впоследствии подвергались.

Проведенные в последние 10–15 лет экспериментальные исследования (стимулированные, в частности, наблюдениями за поведением атмосферных аэрозолей) показали, что отдельные частицы твердых дисперсных

фаз часто представляют собой микротела, полые внутри и покрытые снаружи твердой коркой. Такие полые микрочастицы (с максимальным внешним размером от десятков микрометров до десятых долей и менее) были обнаружены при анализе снимков дисперсных фаз, полученных методами электронной микроскопии «на отражение» и «на просвет» и атомно-силовой микроскопии (см., например, [1–8]), а также в экспериментах по определению эффективной плотности порошков и по исследованию скорости оседания частиц из газовой фазы. В отдельных случаях образование полых микрочастиц миллиметровых размеров удалось обнаружить с использованием оптической микроскопии [9, 10].

Изучение строения полых микрочастиц показало, что снаружи частица имеет порозную (по отношению к газу или жидкости) или сплошную, механически довольно прочную твердую корку, а внутри каждая микрочастица полая (такое строение напоминает скорлупу маленького ореха, в котором отсутствует ядро) (рис. 1). Толщина корки составляет от сотых долей до нескольких микрометров, а внешний размер полых частицы — от несколь-

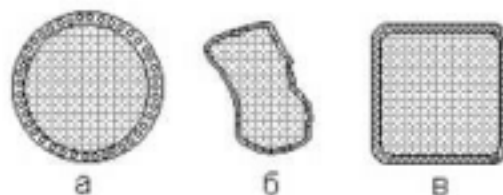


Рис. 1. Полые микрочастицы:

а — шарообразная полая частица со сплошными стенками;
б — бесформенная полая частица с порозными стенками;
в — ограненная полая частица, стенки которой состоят из микрокристаллов

ких десятков нанометров до нескольких десятков и сотен микрометров. Материал корки может быть аморфным, мелкокристаллическим, частица может представлять собой и полый монокристалл.

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 и полые частицы практически любой формы.

В данном обзоре сделана попытка обобщить имеющийся экспериментальный материал по образованию полых неорганических микрочастиц и рассмотрены подходы к моделированию процесса их формирования.

Нужно отметить, что значительное число опубликованных работ посвящено образованию полых микрочастиц из органических (полимерных) материалов (см., например, [11, 12], а также белковых макромолекул [13, 14]). Формирование таких микрочастиц — это широко распространенный прием микрокапсулирования, применяемый прежде всего по отношению к лекарственным препаратам, при приготовлении красителей бумаги и т.д. Однако в данном обзоре вопросы образования полых органических частиц любой природы не рассматриваются.

Отметим, что к разряду полых микрочастиц относятся и фуллерены — наночастицы, полые по своей природе, которые в ином виде приготовлены быть не могут [15, 16]. Этим они принципиально отличаются от тех полых частиц (не только микро-, но и наноразмеров), о которых идет речь в данной публикации.

Получение полых микрочастиц

Наиболее распространенный прием получения полых частиц основан на диспергировании раствора вещества с помощью УЗ-генераторов [1—4, 6, 17—20], жидкостных УЗ-атомизаторов (двух- и трехфлюидных) [21, 22] или путем пропускания через раствор интенсивного тока газаносителя [23—32] с последующим пиролизом (рис. 2) и (или) химической обработкой твердых микрочастиц после удаления растворителя.

Список неорганических веществ, полученных в форме полых частиц с использованием такого приема, довольно велик. Наиболее часто в качестве исходных веществ для получения неорганических микрочастиц служат водные, водно-этанольные или водно-метанольные растворы нитратов металлов: магния [33, 34], алюминия [21, 33], марганца [35, 36], железа [35—38], никеля [18, 39, 40, 41], кобальта [42], меди [38, 43, 44], цинка [19, 35, 36, 45], серебра [45], олова [43, 46], иттрия [34], бария [47], свинца [48] и др. Если нагревание капель нитратных растворов ведется в инертной атмосфере, то удается получить полые частицы соответствующих

оксидов, например α - Al_2O_3 [21], γ - Al_2O_3 [33], TiO_2 [49], V_2O_4 , V_6O_{13} и V_2O_5 [50], NiO [41], CoO [42], Cu_2O [44, 51], CuO [43], ZnO [46, 52], SnO_2 [46], PdO [53], PbO [48] и др., а также оксидов таких малоактивных металлов, как серебро или палладий [53].

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 в восстановительной атмосфере из исходных оксидных форм могут быть приготовлены полые микрочастицы различных металлов (меди [51], никеля [40] и др.).

Помимо растворов нитратов в качестве исходных систем используют хлориды [39, 46], сульфаты [42], ацетаты [42], оксихлорид циркония [54, 55], изопропоксиды стронция и титана [56], изопропоксид титана [47], а также растворы некоторых металлоорганических соединений, например ZnEt_2 [57]. При этом формирующиеся в результате пиролиза материалы часто представляют собой различные оксидные фазы, например ZrO_2 [54, 55].

Если пиролизу подвергают микрокапли раствора, содержащего два или три компонента, то можно получить смешанные фазы, например SnO_2 - CuO [43], феррит бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [38], феррит Mn-Zn [35, 36], SrTiO_3 [56], SrTiO_3 с малым содержанием Sr_2TiO_4 [47], BaTiO_3 с малым содержанием Ba_2TiO_4 [47]. Есть сообщение о получении оксида иттрия прокаливанием (800°C) микрокапель раствора, содержащего в различных соотношениях нитрат (или сульфат) иттрия и мочевины [29]. Исходя из раствора поли(боразимина) в жидком аммиаке, при пропускании капель через реактор (1000°C) удалось приготовить сферические частицы нитрида бора диаметром около $0,5\ \mu\text{м}$ [20]. Правда, в этом случае только часть из полученных микрочастиц оказалась полых.

Полые твердые микрочастицы аморфного или кристаллического $\text{Zr}(\text{aa})_4$ (Haa = ацетилацетон) (рис. 3) были получены УЗ-диспергированием ацетонового раствора $\text{Zr}(\text{aa})_4$ с последующим пропусканием (без нагревания) микрокапель растворов через стеклянную трубку длиной около $50\ \text{см}$ [6]. Полученный результат свидетельствует о том, что при быстром испарении растворителя, в данном случае ацетона, температура не успевает выравняться по всему объему микрокапли и ее приповерхностные слои в момент выделения $\text{Zr}(\text{aa})_4$, по всей видимости, имеют температуру значительно более низкую, чем температура внутри объема капли.

Следует отметить, что, несмотря на довольно обширный литературный материал по получению полых частиц пиролизом микрокапель, практически отсутствует информация о влиянии на характер образующихся частиц концентрации исходного раствора. Между тем, очевидно, что возможность образования полых или сплошных частиц должна во многом зависеть от начальной

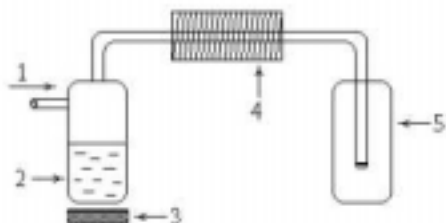


Рис. 2. Схема получения полых микрочастиц методом пиролиза:

1 — ток газа; 2 — распыляемый раствор; 3 — устройство для аэрозольного распыления (УЗ-генератор и др.); 4 — реактор (электрическая печь); 5 — приемник аэрозоля

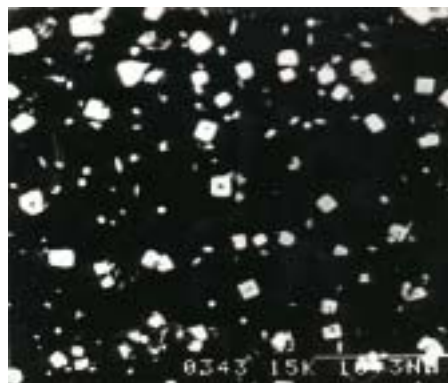


Рис. 3. Полые частицы ацетилацетоната циркония

концентрации раствора и, следовательно, от содержания вещества в одной микрокапле.

Согласно имеющимся литературным данным, не во всех случаях образующиеся при пиролизе аэрозолей микрокапеллы оказываются полыми. Так, в [45] при использовании в качестве исходного материала для УЗ-диспергирования коллоидного раствора ZnO термолизом были получены сплошные сферические частицы, в которых серебро было равномерно распределено по матрице ZnO. Цепеобразные агрегаты сплошных микрокапелл были получены методом термолиза аэрозоля в работе [42]. При пиролизе микрокапель растворов, содержащих соли иттрия и мочевины, в зависимости от соотношения реагентов и других факторов наблюдали образование не только полых сферических частиц, но и пластинчатых частиц и частиц других форм [29].

К образованию полых твердых микрокапелл может приводить химическое взаимодействие вещества, содержащегося в микрокапле раствора, с газом или паром, а также взаимодействие двух веществ в микрокапельном состоянии. Данный метод был успешно реализован в работе [58]. В частности, были получены полые твердые частицы соответствующего гидразона (рис. 4) при контакте водных микрокапель *о*-нитро-бензойной кислоты с газообразным формальдегидом, полные частицы гидрохлорида железа (рис. 5) — при контакте микрокапель раствора FeCl₃ с газообразным аммиаком, твердого гидроксонитрата кобальта (рис. 6) — при контакте микрокапель раствора Co(NO₃)₂ с газообразным аммиаком. Во всех этих случаях внешние размеры полых частиц были близки к размерам капелл, которые формируются в УЗ-генераторе. Отметим, что поверхность полых частиц гидроксонитрата кобальта покрыта образовавшимися в реакции микрокристаллами NH₄NO₃.

Оригинальный путь получения полых и волокнистых микрокапелл предложен в работах [27, 59]. В [27] для получения полых частиц фазы AlN аэрозоль из капелл расплавленного алюминия нагревали в атмосфере N₂. При 1350 °С начинается диффузионно контролируемая реакция азота с поверхностным слоем алюминия, и на каждой капле формируется поверхностный слой твердого нитрида AlN. При повышении температуры до 1400—1550 °С в поверхностном слое AlN развиваются трещины, и реакция резко ускоряется. По трещинам на поверхность капли происходит выброс расплавленного алюминия, который немедленно реагирует с азотом. Внешний размер образующихся полых частиц нитрида алюминия составляет 4—12 мкм и может контролироваться скоростью пропускания азота. Если полые частицы нитрида алюминия раскрошить, то получается порошок, состоящий из частиц AlN диаметром 0,1—0,2 мкм.

В [59] для получения полых оксидных частиц окислению кислородом подвергали микрокапли расплавленного алюминия, расплава эвтектики алюминий-кремний и расплавленного алюминия, содержащего 2% кальция. Если пиролизу подвергать микрокапли водного раствора Al(NO₃)₃, содержащего 0,01—0,08 моль урана на 1 моль алюминия, то получают полые частицы Al₂O₃ диаметром около 200 нм, допированные ураном [60]. Отметим, что такие частицы перспективны как катализаторы при очистке газов. В работе [61] на основе раствора октакальцийфосфата с добавкой ПАВ (полиакрилат натрия) удалось исходный фосфат превратить при термолизе в микрокапеллы гидроксипатита 3Ca₃(PO₄)₂·Ca(OH)₂, причем концентрация ПАВ влияет на размер твердых частиц. Пиролизом микрокапель водного раствора, содержащего Ni(NO₃)₂ и Fe(NO₃)₃, в атмосфере аммиака при температуре около 823 К были получены полые сферические субмикронные частицы NiFe₂O₄ [62]. С использованием растворов прекурсоров — различных полиэфилов сходным приемом при температуре 1250—1350 °С удалось приготовить полые частицы сложных по составу оксидных керамик, например Ba(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ или Ba₅Nb₄O₁₅ [63].

Для получения полых сфер можно использовать различные варианты золь-гель метода, часто в комбинации с эмульсионным методом [24, 30—32 и др.]. Подробный обзор этих методов получения порозных и полых керамических микрокапелл дан в [24]. Здесь отметим получение микрокапелл фторапатита 3Ca₃(PO₄)₂·CaF₂ на каплях, суспендированных в желатине. За счет взаимной ориентации микрокапелл фторапатита, возникающих в поверхностных слоях каждой капли исходного раствора, можно приготовить полые частицы фторапатита с внешним диаметром до 1 мм [64].

Другим практически важным неорганическим объектом, который получают золь-гель методом в виде полых частиц, является карбонат кальция. В частности, исследован [25] процесс образования карбоната кальция в виде корки на микрокаплях эмульсии водного раствора K₂CO₃ в среде бензол — вода, введенного в эмульсию CaCl₂ с добавкой различных ПАВ. При этом карбонат кальция кристаллизовался в модификациях ватерита и кальцита. По методу [65] для получения высокодисперсных нерастворимых в воде фаз за счет облучения УЗ-полем трековой мембраны, разделяющей два раствора реагентов CaCl₂ или Ca(NO₃)₂ и Na₂CO₃ или K₂CO₃, (рис. 7) удается получить высокодисперсные препараты из сферических микрокапелл CaCO₃, некоторые из них также оказываются полыми.



Рис. 4. Полые частицы гидразона гидразида *о*-нитробензойной кислоты и формальдегида



Рис. 5. Полые частицы гидрохлорида железа



Рис. 6. Полые частицы гидроксонитрата кобальта, инкрустированные микрокристаллами нитрата аммония

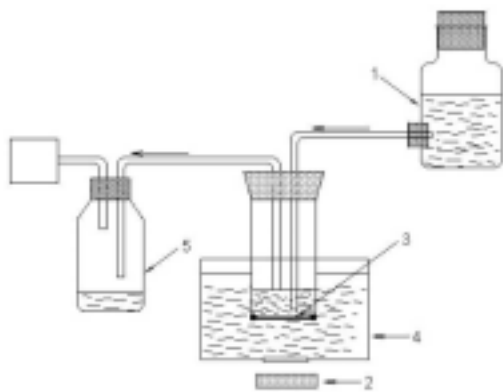


Рис. 7. Схема установки для получения микрочастиц с использованием трековой мембраны, облучаемой УЗ-полем

1 — раствор реагента А, 2 — УЗ-генератор, 3 — трековая мембрана, 4 — раствор реагента В, 5 — приемник продукта реакции

Другой способ получения полых микросфер CaCO_3 реализован в работе [66]. Согласно этому методу на поверхности взвешенных в воде микрокапель керосина сорбировали микрочастицы CaCO_3 , образующиеся за счет реакции между Ca^{2+} и CO_3^{2-} , затем керосин постепенно замещали на этанол и полученные твердые препараты сушили при 343 К. Порошки состояли из полых сферических микрочастиц диаметром 100—250 нм с однослойной сплошной оболочкой на каждой сфере. По аналогичной методике готовили полые микрочастицы ряда других неорганических веществ [67]. Для повышения прочности полых частиц в исходную систему вводили солевые реагенты (например, нитрат никеля), которые играют роль связующего материала при формировании полых частиц на каплях эмульсий.

Комбинацией межфазного эмульсионного метода с золь-гель методом удалось получить полые частицы CeO_2 [68]. С использованием эмульсионного метода в сочетании с золь-гель методом были получены твердые микросферические частицы различных керамик [31, 32, 69], в частности цирконата свинца состава $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,52}\text{Ti}_{0,48})\text{O}_3$ [70].

Помимо изложенных выше общих способов получения полых микрочастиц, для некоторых систем разработаны специфические приемы их синтеза. Так, предложен следующий метод. На поверхности микрошариков, содержащихся в эмульсиях полимерных материалов (например, полистирола), сначала сорбируют соединения меди [51] или $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и далее микрочастицы нагревают в токе газа-носителя (O_2 , а затем CO_2 , H_2 и др.). При этом сначала происходит выгорание полимерного ядра, далее оболочка претерпевает то или иное химическое превращение (например, оксид меди восстанавливается до металлической меди [51], а оксид кальция реагирует с CO_2 до образования

CaCO_3). Методом быстрого смешивания растворов исходных реагентов [28] готовили препараты алюмосиликата аллофана, состоящие из полых частиц (диаметр 3—5 нм). Для получения полых сферических алюмосиликатных частиц (8—10 нм) был использован такой подход [71]: в течение 7 суток нагревали при 95—100 °С водные растворы (рН = 9,0), содержащие кремний и алюминий в мольном соотношении 1,0 : 1,2. Согласно полученным данным, стенки сформированных полых частиц состояли из алюмосиликатных монослоев. О возможности получения полых частиц на основе композитов из оксидов РЗЭ и других металлов путем смешивания реагентов в среде органических растворителей сообщено в патенте [23].

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

Еще один способ получения полых микрочастиц заключается в быстром смешивании двух нерастворимых друг в друге жидкостей, одна из которых представляет собой раствор подходящего реагента, а другая — высаливатель, понижающий растворимость реагента в первой жидкости, выделившийся осадок отделяют и высушивают [28, 29 и др.]. Наконец, для приготовления полых сфер применяют такой прием. К исходному раствору добавляют подходящий ПАВ, 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.

Получение полых макрочастиц

При определенных условиях возможно получение полых макрочастиц с внешним диаметром от нескольких сотен микрометров до миллиметров. Так, при испарении теллура наблюдали образование полых ограниченных макрочастиц [75]. В [76] сообщается о получении полых макротрубок из углерода.

Если в атмосферу аммиака на короткое время внести каплю (диаметр 2—2,5 мм) 20—30%-ного водного раствора FeCl_3 , то капля с поверхности покрывается гидроксохлоридной твердой коркой и образуется полый шарик [11, 77, 78]. 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 макрочастица из $\alpha\text{-Fe}$. Формирование таких частиц связано с возникновением при восстановлении в корке тонких длинных (длина до 250—300 мкм) кристаллических частиц железа (рис. 8).



Рис. 8. Нитеобразные частицы $\alpha\text{-Fe}$ в полых макрочастицах железа



Рис. 9. Полые макротрубки из слабо закристаллизованного оксида алюминия

Недавно обнаружено [79], что при нагревании на воздухе или в атмосфере водорода до 160—200 °С частично гидролизованного парами воды $AlCl_3$ образуются полые макротрубки из аморфного оксида алюминия диаметром 10—300 мкм и длиной от нескольких десятков микрометров до 2—3 см и более (рис. 9). Эти полые трубки устойчивы на воздухе и характеризуются довольно высокой механической прочностью.

Особенности свойств полых макрочастиц

В большинстве случаев образующиеся полые частицы имеют форму, близкую к сферической, причем корка, формирующая полу частицу, может быть как сплошной, так и иметь разрывы. Иногда удается получить полые частицы, имеющие внешнюю огранку (кубическую или более сложную) (см. рис. 1).

В связи с тем, что при получения полых частиц чаще всего исходят из микрокапель, формируемых с использованием УЗ-генератора, а диаметр капель в этом случае равен примерно 1—10 мкм, то и диаметр образующихся полых частиц также составляет около 1—10 мкм. При использовании других приемов внешний диаметр полых частиц может составлять от 200—300 мкм [12, 80] и до 1—5 нм. В ряде случаев удается приготовить препараты, содержащие полые частицы с очень узкой функцией распределения частиц по размеру. Например, размеры полых частиц SeO_2 лежат в пределах от 20 до 50 нм [68]. В [19] речь идет о получении полых сферических частиц ZnO с узкой функцией распределения по диаметру (у подавляющего большинства частиц этого препарата он равен 0,15 мкм).

Толщина стенок полых частиц составляет от нескольких атомных слоев (элементарных ячеек) до нескольких десятков микрометров [25, 26, 52, 60]. Как было указано выше, стенки частиц могут быть порозными, легко проницаемыми для газов (и жидкостей) [36] и сплошными, практически газонепроницаемыми.

Рентгенографическое изучение полых частиц показывает, что в подавляющем большинстве случаев стенки этих частиц поликристаллические [54 и др.]. Иногда, особенно если материал частиц представляет собой алюмосиликат, он может оказаться аморфным [28, 72], кристаллическим [20, 22, 41, 46, 49, 56, 63, 70, 81—83] или слабо кристаллическим [53].

Если возможен полиморфизм твердой фазы (как например в случае Al_2O_3 [33], $CaCO_3$ [25, 66] или ZrO_2 [81]), то в зависимости от условий формирования и наличия в системе примесей, материал стенок полых частиц может быть направленно синтезирован в виде той

или иной модификации (за счет варьирования температурного режима, введения в систему добавок и т.п.). Так, в [81] приведены данные о получении наночастиц ZrO_2 в моноклинной и кубической/тетрагональной модификациях.

Материал корки полых частиц, как правило, однофазен, но в некоторых случаях он оказывается мультифазным [38].

Эффективная плотность полых частиц варьирует в широких пределах в зависимости от плотности материала стенок частиц, их среднего размера, отношения внешних и внутренних диаметров сферических частиц. Так, при плотности материала стенок полых частиц из цирконата-титаната свинца $3,10 \text{ г/см}^3$ эффективная плотность полых сфер равна $1,13 \text{ г/см}^3$ [70]. Эффективная плотность керамики в виде полых сфер составляет $0,3—0,5 \text{ г/см}^3$ [30, 84]. По нашим оценкам, эффективная плотность полых частиц гидразонов равна около $0,05 \text{ г/см}^3$.

Если материал стенок полых частиц поликристаллический, то его удельная поверхность (измеренная, например, по тепловой десорбции азота) составляет от 3—4 до 20—33 $\text{м}^2/\text{г}$ [53, 61] и более. В работе [51] приведены данные, в соответствии с которыми удельная поверхность препарата из полых медных частиц достигает $350 \text{ м}^2/\text{г}$.

Что касается особенностей химического поведения полых частиц, то такие данные пока отсутствуют.

Подходы к моделированию формирования полых частиц

Несмотря на разнообразие форм полых частиц (полые сферы, полые кубики, трубки и шестиугольные призмы), процесс их образования, в основе которого лежат процессы массо- и теплообмена, должен иметь некоторые общие закономерности. Очевидно, что движущей силой формирования полости выступает градиент концентрации, если полые частицы образуются за счет химической реакции на границе «капля раствора—окружающий газ», или градиент температуры в случае получения полых частиц методом пиролиза. Зависимость скоростей изменения этих градиентов от времени t описывается системой уравнений тепло- и массопереноса:

$$\partial T / \partial t = a \Delta T + l_q' \quad (1)$$

$$\partial C / \partial t = D_{12} \Delta C + l_C' \quad (2)$$

где T — температура; a — коэффициент температуропроводности; Δ — оператор Лапласа; C — концентрация; D_{12} — коэффициент взаимной диффузии компонентов; l_q' и l_C' — материальные производные (производные по времени) плотностей потоков теплоты и массы соответственно.

Нужно отметить, что градиент концентрации не обязательно должен быть обусловлен концентрацией вещества, образующего поверхностную «корку» частицы. Возникновение концентрационного градиента может быть связано с любым компонентом в микрокапле, взаимодействие которого с окружающим 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 ее 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 достаточно совершенную форму и небольшую толщину. Если же процесс лимитируется скоростью отвода из зоны реакции того или иного продукта, возрастает порозность корки, а толщина в одних участках увеличивается, в других — уменьшается. Это связано с доминированием внутри объема капли конвективной диффузии над молекулярным механизмом массопереноса.

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

Из-за симметричности уравнений тепло- и массопереноса фактически не имеет значения, на разделе каких именно фаз протекает формирование корки. Это может быть как пузырь газа, находящийся в жидкости [85], так и капля раствора в потоке газа (как это чаще всего бывает при получении полых частиц) [58]. В этих случаях будут различаться только числовые значения коэффициентов переноса.

Зависимость коэффициентов обмена от температуры и концентрации [первые члены уравнений (1) и (2)] 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, не учитывают. Что касается потоков I_q и I_C , то сопряженность процессов тепло- и массообмена приводит к тому, что в нашем случае потоки I_q и I_C выступают как взаимоопределяющие величины. Например, интенсивность массообмена (скорость испарения растворителя из капли) сильно зависит от температуры. Поэтому уравнения (1) и (2) нельзя рассматривать как независимые, и возможно только численное решение этих уравнений.

При численных решениях под потоками I_q и I_C подразумевают потоки реагентов, которые определяются скоростями диффузии и теплопереноса компонентов не только во внутреннем объеме капли, но и вне капли и в пограничном слое. При решении «внешней» задачи (перенос за пределами капли) необходимо учитывать влияние на протекание процесса таких внешних параметров, 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. При малых значениях Re поток имеет ламинарный характер, при больших числах Re — турбулентный. Фактором, существенно влияющим на характер течения потока, является также вязкость потока: при низких ее значениях 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 вязкостных 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 [86].

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 уравнений, включающих внешние и внутренние параметры, приходится решать совместно. Упрощение, часто используемое в таких расчетах [54], 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 такое предположение значительно снижает точность получаемых результатов и их соответствие экспериментальным данным. Учет дополнительных параметров процесса [87] существенно усложняет расчет, хотя и может привести к хорошо коррелирующим с экспериментом результатам.

Таким образом, 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 учитываются путем введения коэффициентов подобия (Re , We и др.). Но и в этом случае численное решение уравнений возможно только после введения дополнительных упрощений и допущений. В частности, такой подход к моделированию формирования полых сферических частиц развит в работах [33, 88].

Заключение. Полые частицы: добро или зло?

Итак, можно считать твердо установленным экспериментально тот факт, что отдельные частицы твердых дисперсных фаз 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 от аэрозолей, 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 методе разделения и очистки веществ [89, 90]: в полости частиц могут входить различные примеси, что приводит к существенному снижению эффективности очистки десублимата.

Однако не все так мрачно в судьбе полых частиц. Эффект образования полых частиц можно использовать для быстрого синтеза различных неорганических и органических веществ: многие реакции на их поверхностях в тонких пленках протекают с высокой скоростью. С использованием полых частиц можно синтезировать высокодисперсные препараты, в частности, карбоната кальция [91], люминофоров [92], гидроксипатита [93], титаната стронция [94] и бария [95], изготавливать различные миниатюрные устройства, например, миниатюрные пьезоэлектрики [96], магниты [97].

Поскольку полые частицы обладают высокоразвитой поверхностью, они могут использоваться и как катализаторы, и как носители катализаторов, а также как эффективные сорбенты. К тому же благодаря легкости переноса полых частиц с потоками газов катализаторы, нанесенные на поверхность полых частиц, могут быть быстро доставлены в те участки системы, куда обычными способами их ввести не удается. Аналогичное применение

полых микрочастиц очень важно при лечении легочных заболеваний, когда возникает задача доставки аэрозольированных (обычно с помощью УЗ-генератора) лекарственных препаратов в самые отдаленные участки легочных тканей.

Полюе микрочастицы, особенно имеющие яркую окраску, могут служить хорошими трассерами воздушных потоков. С учетом того обстоятельства, что стенки полых частиц довольно тонкие и часто хрупкие, полые частицы могут найти применение как прекурсоры при приготвлении различных продуктов. Немаловажным с экономической точки зрения является то обстоятельство, что использование полых частиц позволяет снизить расход дорогостоящих веществ. Наконец, исследование процесса образования полых частиц расширяет знания о дисперсных системах (условия роста и формирование полидисперсных твердых фаз, диффузия и др.) [98].

Разумеется, приведенный перечень направлений использования полых частиц не является исчерпывающим, и в будущем будут найдены и другие области их применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 00-03-32644).

ЛИТЕРАТУРА

- Roth C., Kobric R. J. *Aerosol Sci.*, 1988, v. 19, № 7, p. 939.
- Hoover M.D., Eiddson A.F., Mewhinney J.M. e. a. *Aerosol Sci. and Technol.*, 1988, v. 18, № 1, p. 83.
- Konig H.P., Koch W., Neder L., Graves H. J. *Aerosol. Sci.*, 1987, v. 18, № 6, p. 671.
- Leong K.H. *Ibid.*, 1987, v. 18, № 5, p. 511.
- Бердоносоев С.С., Горелик А.Г. *Хим. пром-сть*, 1993, № 8, с. 47.
- Бердоносоев С.С., Копылова И.А., Мелихов И.В. и др. *Неорган. материалы*, 1993, т. 29, № 6, с. 813.
- Бердоносоев С.С., Бузин О.И., Мелихов И.В., Богданов А.Г. *Вестн. Моск. ун-та. Серия 2. Химия*. 1998, т. 39. № 2, с. 134.
- Park S.B. *Hwahak Konghak*, 1999, v. 37, № 6, p. 904.
- Eckert K.-L., Mathey M., Mayer J., Homberger F.R. e. a. *Biomaterials*, 2000, v. 21, № 1, p. 63.
- Бердоносоев С.С., Кабанов И.А., Бердоносоева Д.Г., Мелихов И.В. *Неорган. материалы*, 1999, т. 35, № 1, с. 61.
- Солодовник В.Д. *Микрокапсулирование*. М.: Химия, 1980, 216 с.
- Plummer J.F. *Encycl. Polym. Sci. Eng. V.9. N.Y.: Wiley*, 1987, p.788.
- Bell P., Brazas R., Ganem D., Maul G.G. *J. Virolpy*, 2000, v. 74, № 11, p. 5329.
- Xing Li, Kato K., Li T., Takeda N., Miyamura T. e. a. *Virology*, 1999, v. 265, № 1, p. 35.
- Сидоров Л.Н., Макеев Ю.А. *Соросовский образовательный журнал*, 2000, № 5, с. 21.
- Юровская М.А. Там же, 2000, № 5, с. 26.
- Kawahashi N., Matijevic E. *Colloid Interface Sci.*, 1991, v. 143, № 1, p. 103.
- Gadalla A.M., Yu H.F. *J. Therm. Anal.*, 1991, v. 37, № 2, p. 319.
- Lui T.Q., Sakurai O., Mizutani N., Kato M. *J. Mater. Sci.*, 1986, v. 21, № 10, p. 3698.
- David A.L., Toivo T.K., Douglas M.S. e. a. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1991, v. 74, № 12, p. 3126.
- Yano T. *Bull. Res. Lab. Nucl. React.*, 1999, v. 23, p. 94.
- Milosevic O.B., Mirkovic M.K., Uskokovic D.P. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1996, v. 79, № 6, p. 1720.
- Патент Японии № 11349324, 1999.
- Deptula A., Chmielewski A.G., Wood T.E. *Adv. Sci. Technol.*, 1999, p. 771.
- Enomae T., Tsujino K. *Kami Parupu Kenkyu Happyokai Koen Yoshishu*, 66th, 1999, p. 142.
- Патент Японии № 2000226453, 2000.
- Hotta N., Kimura I., Tsukuno A. e. a. *Yogyo Kyokaishi*, 1987, v. 95, № 2, p. 274.
- Патент Японии № 11062117, 1999.
- Matsushita N., Tsuchiya N., Narftuka K. *Shigen to Sozai*, 1999, v. 115, № 3, p. 177.
- Патент Японии № 2000240223, 2000.
- Патент США № 6004525, 1999.
- Liu G., Wilcox D.S. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1994, v. 346, p. 201.
- Kato A., Hirata Y. *Kyushu Univ.*, 1985, v. 45, № 4, p. 251.
- Европейский патент № 692241, 1996.
- Kumar K., Petriovich A., Williams C., Vander Sande J.B. *J. Appl. Phys.*, 1989, v. 95, № 5, p. 2014.
- Zhao X., Zheng B., Gu H. e. a. *J. Mater. Res.*, 1999, v. 14, № 7, p. 3073.
- Gadalla A.M., Yu H.F. *Ibid.*, 1990, v. 5, № 6, p. 1233.
- Kaczmarek W.A., Calca A., Ninham B.W. *Mater. Chem. Phys.*, 1992, v. 32, № 1, p. 43.
- Nagashima K., Wada V., Kato A. *J. Mater. Res.*, 1990, v. 5, № 12, p. 2828.
- Che S., Takada K., Mizutani N. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1998, v. 17, № 14, p. 1227.
- Che S.-L., Takada K., Takashima K. e. a. *J. Mater. Sci.*, 1999, v. 34, № 6, p. 1318.
- Matsuda H., Kumazawa K., Miyoshi K. e. a. *Kagaku Ronbunshu.*, 1990, v. 16, № 2, p. 286.
- Roman J., Fabian J.C., Labeau M. e. a. *J. Mater. Res.*, 1997, v. 12, № 2, p. 560.
- Majumdar D., Shefelbine T.A., Kodas T.T., Glicksman H.D. *Ibid.*, 1996, v. 11, № 11, p. 2861.
- Kang Y.C., Park S.B. *Mater. Lett.*, 1999, v. 40, № 3, p. 129.
- Vallet-Regi V., Ragel V., Roman J. e. a. *J. Mater. Res.*, 1993, v. 8, № 1, p. 138.
- Nonaka K., Hayashi S., Okada K. e. a. *Ibid.*, 1991, v. 6, № 8, p. 1750.
- Yarpalvi R., Loyalka S.K., Tompson R.V. *J. Mater. Sci. Lett.*, 1994, v. 13, № 10, p. 749.
- Vallet-Regi M., Pena J., Martinez A., Gonzalez-Calbet J.M. *Solid State Ionics.*, 1993, v. 63—64, № 1—4. p. 201.
- Lawton S.A., Theby E.A. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1995, v. 78, № 1, p. 104.
- Патент Японии № 09001938, 1997.
- Milosevic O., Kakazey N.G., Tomila T.V., Ristic M.M. *Sci. Sintering*, 2000, v. 32, p. 159.
- Plyum T.C., Lyons S.W., Powell Q.H. e. a. *Mater. Res. Bull.*, 1993, v. 28, № 4, p. 369.
- Lenggoro I.W., Hata T., Iskandar F. e. a. *J. Mater. Res.*, 2000, v. 15, № 3, p. 733.
- Kobayashi J., Itaya Y., Matsuda H., Hasatani M. *Bull. Pol. Acad. Sci.: Tech. Sci.*, 2000, v. 48, № 3, p. 383.
- Sakurai O., Mizutani N., Kato M. *Yogyo Kyokaishi*, 1986, v. 94, № 8, p. 813.
- Carnes C.L., Klabunde K.J. *Langmuir.*, 2000, v. 16, p. 3764.
- Бердоносоев С.С., Кабанов И.А., Бердоносоева Д.Г. и др. *Коллоид. ж.*, 2001, т. 63, № 1, с. 4.
- Nadler J.H., Sanders T. H., Cochran J.K. *Mater. Sci. Forum. Pt. 1. Aluminium Alloys: Their Physical and Mechanical Properties. Atlanta: Trans.Tech.Publications Ltd.*, p. 495.
- Патент Японии № 2000203830, 2000.
- Bigi A., Boanini E., Borghi M. e. a. *J. Inorg. Biochem.*, 1999, v.75, № 2, p. 145.
- Yu H.-F., Gadalla A.M. *J. Mater. Res.*, 1996, v.11, № 3, p. 663.
- Liang M.-H., Hu Ch.-T., Chang H.-Yi, Lin I-Nan. *Ferroelectrics*, 1999, v. 231, № 1-4, p. 831.
- Busch S., Dolhaine H., DuChesne A. e. a. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1999, v. 10, p. 1644.
- Патент РФ № 2051010, 1993.
- Nozawa M., Motomiya K., Tohji K., Matsuoka I. *Nippon Kagaku Kaishi*, 1993, v. 4, p. 309.
- Nozawa M., Yamaoka Sh., Tohji K., Matsuoka I. *Ibid.*, 1995, v. 5, p. 343.
- Hamada R., Peng Y., Masui T. *Adachi Ginya. Kidorui*, 1999, v. 34, p. 120.
- Патент США № 5492870, 1966.

70. Yang X., Chaki T.K. Mater. Sci. and Eng., B, v. B39, № 2, p. 123.
71. Wada K., Wilson M., Kakuto Y., Wada Sh. *Claus Clay Miner.*, 1988, v. 36, p. 11.
72. Yamaguchi T., Nakai T., Takeda K. *Shigen to Sozai*, 2000, v. 116, № 1, p. 56.
73. Eckert K.-L., Mathey M., Mayer J. e. a. *Biomaterials*, 2000, v. 21, № 1, p. 63.
74. Schulle W., Rudolph K., Borner F.-D. *Werkstoffwoche '98. B. VII: Symp.9, Keram.: Symp.14, Simul Keram.*, 1998. S.705. Ed. J.Heinricy. Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim.
75. Kaito Ch., Saito Y., Watanabe Ts. e. a. *J. Cryst. Growth.*, 1994, v. 140, № 1-2, p. 123.
76. Ajayan P.M., Nugent J.M., Siegel R.W. e. a. *Nature*, 2000, v. 404, № 6775, p. 243.
77. Бердоносков С.С., Кабанов И.А., Мелихов И.В. и др. *Вестн. Моск. ун-та, сер. 2. Химия*, 2000, т. 41, № 3, с. 202.
78. Бердоносков С.С. Тез. докл. I Всеросс. семинара «Нелинейные процессы и проблемы самоорганизации в современном материаловедении», 15-17 апреля, 1997, Москва, с. 49.
79. Бердоносков С.С., Баронов С.Б., Кузьмичева Ю.В. и др. *Неорган. материалы* (в печати).
80. Cochran J.K. *Curr. Opin. Solid State Mater.Sci.*, 1998, v. 3, № 5, p. 474.
81. Vallet-Regi M., Nicolopoulos S., Roman J. e. a. *J. Mater. Chem.*, 1997, v. 7, № 6, p. 1017.
82. Ogichhara T., Aikiyo H., Ogata N., Mizutani N. *Adv. Power Technol.*, 1999, v. 10, № 1, p. 37.
83. Brewster J.H., Kodas T.T. *AIChE J.*, 1997, v. 43, № 11A, p. 2665.
84. Патент Германии № 19855020, 2000.
85. Европейский патент № 19960306, 1996.
86. Кутелов А.М., Полянин А.Д., Запрянов З.Д. и др. *Химическая гидродинамика* М.: Бюро Квантум. 1996, 336 с.
87. Sano Y., Keeu R.V. *Chem. Eng. Sci.*, 1982, v. 37, № 6, p. 881.
88. Мелихов И.В., Горбачевский А.Я., Бердоносков С.С., Кабанов И.А. Сб. тр. Межд. научн. конф. «Математические методы в технике и технологиях—12». Т. 1. В. Новгород: Новгородск. Гос. ун-т., 1999, с. 53-56, 227.
89. Горелик А.Г. Амитин А.В. *Десублимация в химической промышленности*. М.: Химия, 1986.
90. Мелихов И.В., Бердоносков С.С. *Высококист. в-ва*, 1991, № 6, с. 64.
91. Toji K. *Kinzoku*, 1998, v. 68, № 4, p. 307.
92. Kang Y.Ch., Roh H.S., Park S.B. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, v. 147, № 4, p. 1601.
93. Luo p., Nieh T.G. *Biomaterials*, 1996, v. 17, № 20, p. 1959.
94. Sakurai O., Che Sh., Shinozaki K., Mizutani N. *Int. Ceram. Monogr.*, 1996, v. 2, p. 1637.
95. Milosevic O., Uskokovic D. *Mater. Sci. Eng., A*, 1993, v. A168, № 2, p. 249.
96. Alkoy S., Hladky A.C., Dogan A. e. a. *Ferroelectrics*, 1999, v. 226, № 1-4, p. 11.
97. Патент Японии № 2000077222, 2000.
98. Lu Y., Bulow M. *Adsorption*, 2000, v. 6, № 2, p. 125.