НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2020, том 56, № 8, с. 860–864

УДК 544.032.7

# СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ГИБРИДНЫХ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОЛЛОИДНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ИОДИДА СЕРЕБРА

**© 2020 г. А. С. Аверкина[1, *], Т. Е. Ощепкова[1], В. А. Вальцифер[1], В. Н. Стрельников[1]**

[1]*Институт технической химии УрО Российской академии наук – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО Российской академии наук, ул. Академика Королева, 3, Пермь, 614013 Россия*

**e-mail: Averkina_A_S_ITChUBRAS59@mail.ru*

Поступила в редакцию 19.09.2019 г.
После доработки 17.01.2020 г.
Принята к публикации 23.01.2020 г.

Рассмотрены способы создания потенциальных реагентов для процессов осаждения атмосферной влаги. Новые реагенты являются гибридными порошковыми материалами, полученными в результате физического закрепления кристаллов иодида серебра на частицах коллоидного диоксида кремния. В работе гибридный порошок представлен как совокупность инертной матрицы (коллоидного диоксида кремния) и модификатора (активного реагента, в данном случае иодида серебра). Показано влияние способа синтеза композитного порошка на фазовое состояние модификатора. Исследованы структурные характеристики полученных порошковых материалов. Установлено, что увеличение доли диоксида кремния в составе порошка приводит к преимущественному формированию гексагональной кристаллической формы иодида серебра.

**Ключевые слова:** порошковые материалы, гибрид, структурные свойства, диоксид кремния, иодид серебра

**DOI:** 10.31857/S0002337X20070015

## ВВЕДЕНИЕ

Наиболее известными формами воздействия на погоду являются искусственный дождь, противоградовая защита и разрушение туманов. Традиционными реагентами при работе с облаками являются жидкий азот, сухая углекислота, иодид серебра, хлориды щелочных и щелочноземельных металлов, которые являются продуктами крупнотоннажной химии [1, 2]. Данные реагенты воздействуют на молекулы атмосферной влаги только через кристаллизацию или адсорбцию [2–5]. Несмотря на значительное количество “пилотны” проектов по воздействию на облака и туманы (база поиска патентной информации Espasenet в разделе A01G 15/00), данная технология не имеет широкой практики. Это объясняется нестабильной эффективностью реагентов (низкие эксплуатационные показатели реологии, узкий температурный диапазон воздействия, обусловленный единственным механизмом конденсации) [4] и высокой стоимостью работ (высокий расход дорогостоящих реагентов на единицу обрабатываемого объема воздушного слоя) [5].

Одним из способов решения проблемы является создание гибридных порошковых материалов (**ГПМ**) на основе инертной матрицы и модификатора. Первые подобные порошки были разработаны сотрудниками Института химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины [6]. В их работе метод левилитов предполагает нанесение мономолекулярного слоя ледобразующих реактивов по всей поверхности матрицы, которая выполняет функцию только подложки и не участвует в конденсации влаги.

Целью настоящей работы является разработка методов синтеза ГПМ, в которых как модификатор, так и инертная матрица будут совместно реализовывать механизмы конденсации, что приведет к повышению эффективности реагента. Данный эффект будет достигнут за счет создания на поверхности инертной матрицы центров роста модификатора и сохранения открытых адсорбирующих участков матрицы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГПМ получали в результате закрепления модификатора на инертной матрице за счет физического (силы Ван-дер-Ваальса и т.д.) и механического (силы трения и т.д.) взаимодействия. В качестве инертной матрицы использовался гидрофильный пирогенный диоксид кремния Aerosil 380 (Evonik, Гер-

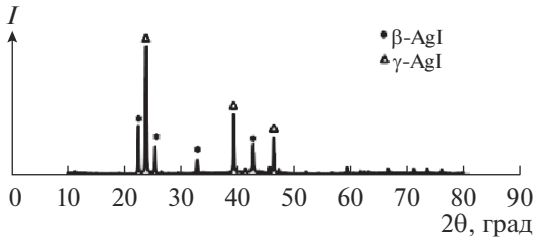


**Рис. 1.** Рентгенограмма образца "100% AgI", полученного по методу ChR (характеристические пики получены из данных картотеки JCPDS).

мания). Модификатор – кристаллический иодид серебра – был получен в результате химической реакции по правилу Бертолле (реактивы "ч. д. а.", "Купавнареакти")

$$AgNO_3 + KI \rightarrow AgI + KNO_3.$$

После завершения образования кристаллического модификатора в растворе остаются $K^+$ и $NO_3^-$. Данные ионы имеют низкое сродство к иодиду серебра и не будут адсорбироваться на его кристаллах [7]. В рассматриваемых методах синтеза иодид калия взят в избытке по отношению к нитрату серебра из расчета (моли) 2 : 1. В данном случае избыточные ионы иода и калия будут концентрироваться вблизи кристаллов иодида серебра, формируя диэлектрический слой, что может способствовать пространственному отталкиванию частиц во время распределения по инертной матрице [3, 4, 7]. После высыхания гибридного порошкового материала неудаленные продукты реакции (иодид калия, нитрат калия) могут усиливать эффект осаждения атмосферной влаги благодаря слабым гигроскопичным свойствам.

Образцы ГПМ с массовым содержанием модификатора от 5 до 95% получены следующими способами, разработанными коллективом авторов:

**Метод Dry application (MDA)**: измельчение агломератов коллоидного диоксида кремния в мельнице с поэтапным введением водных растворов иодида калия и нитрата серебра в течение 15 мин. Влажность полученного порошка не превышала 0.5%.

**Метод Paste formation (MPF)**: при постоянном перемешивании осуществлялись внесение коллоидного диоксида кремния в водный раствор иодида калия и последующее добавление водного раствора нитрата серебра. Количество воды для приготовления растворов солей рассчитывалось из объема, необходимого для переведения навески сухого коллоидного диоксида кремния в гелеобразное состояние. Отношение массы использованной воды к массе пирогенного диоксида кремния не превышало 15. Гелеобразный ГПМ высушивался при температуре 105°C в течение 4–5 ч до содержания влаги не более 1%. Высушенный гибридный порошок измельчался в мельнице для получения фракций меньше 500 мкм.

Формирование структуры иодида серебра в составе ГПМ исследовали с помощью метода рентгенофазового анализа (**РФА**) (дифрактометр XRD-7000, Shimadzu, Япония) при использовании Cu$K_\alpha$-излучения ($\lambda_{ср}$ = 1.54184 Å) в интервалах 2θ = 10°–80°. Фазы кристаллов идентифицировали по картотеке JCPDS.

Соотношение гексагональной (β-модификация) и кубической (γ-модификация) форм иодида серебра оценено с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (**ДСК**) (калориметр DSC 882e/400 Mettler Toledo, Швейцария).

Распределение кристаллов иодида серебра по поверхности коллоидного диоксида кремния и размеры частиц ГПМ изучали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (**СЭМ**) с приставками EDX, WDX и EBSD, дающими информацию об элементном составе (микроскоп Hitachi S-3400N, Япония; напряжение на ускоряющем электроде 1–20 кВ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе изучено влияние условий синтеза ГПМ на его структурные характеристики, в частности на формирование кристаллической структуры иодида серебра. В качестве образца для сравнения типа кристаллической формы модификатора ГПМ были взяты кристаллы иодида серебра, полученные в ходе химической реакции, представленной выше. Полученный коллоидный раствор иодида серебра выпаривался до получения сухого осадка, который затем измельчался в шаровой мельнице (метод ChR, образец "100% AgI").

На рентгенограмме образца "100% AgI" (метод ChR) (рис. 1) показаны характеристические пики кристаллических форм иодида серебра: Iodargyrite (β-модификация) и Miersite (γ-, α-модификации). В естественных условиях кристаллическая структура Miersite формируется в виде γ-модификации, поскольку переход и стабилизация α-модификации требует температурного воздействия выше 150°C. Поскольку в методах MDA, MPF и ChR не было термического воздействия выше 110°C, кристаллическая структура Miersite представлена только γ-модификацией.

Сравнение результатов РФА для ГПМ, полученных методами MPF (рис. 2а, 2б) и MDA (рис. 2в, 2г), показало, что при использовании метода MDA не происходит полного формирования кристаллов иодида серебра, что видно по низким значениям интенсивности рефлексов и по их отсутствию. Модификатор в ГПМ, полученный методом MPF, содержит кристаллические γ- и β-модификации, при этом частицы коллоидного диоксида

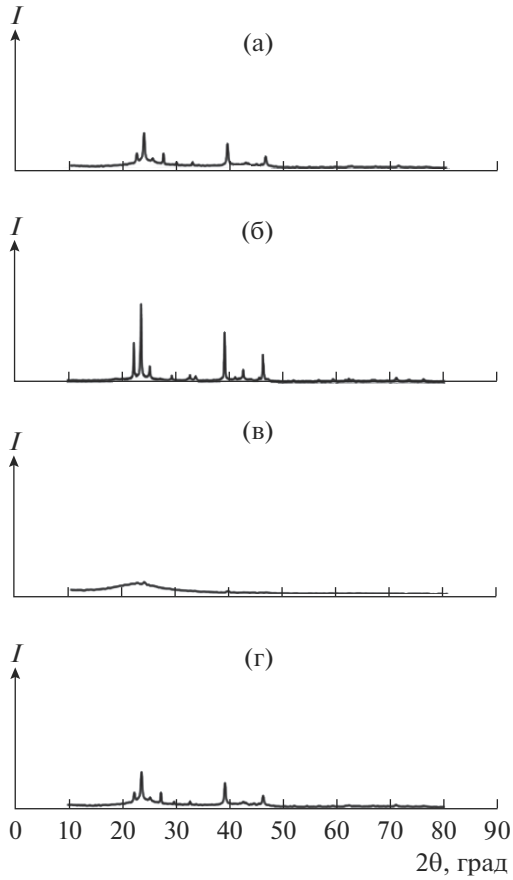


**Рис. 2.** Рентгенограммы образцов ГПМ: “95% $SiO_2$–5% AgI” (а, в), “50% $SiO_2$–50% AgI” (б, г); метод MPF (а, б), MDA (в, г).

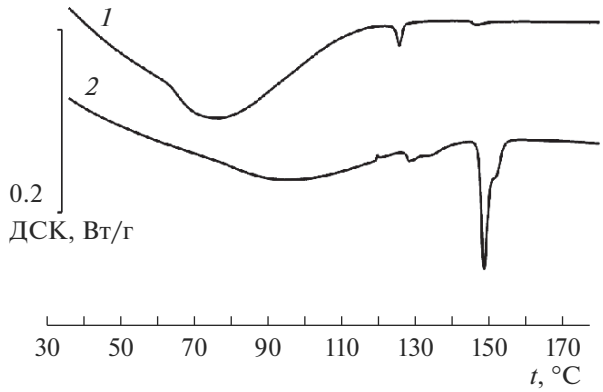


**Рис. 3.** ДСК-кривые для образца “75% $SiO_2$–25% AgI”; метод получения: *1* – MDA; *2* – MPF.

кремния не затрудняют фазовое формирование иодида серебра. Изменение интенсивности рефлексов рассматривается в качестве количественной оценки свойств модификатора ГПМ.

Известно, что иодид серебра обладает полиморфизмом кристаллической решетки. Наличие пика теплопоглощения является качественной характеристикой, обуславливающей наличие кристаллической формы: 136°C для перехода $\gamma \rightarrow \beta$ и 147°C для $\beta \rightarrow \alpha$ [8]. Отсутствие пика на ДСК-кривой (рис. 3) в случае синтеза ГПМ методом MDA подтверждает отсутствие выраженных кристаллических форм частиц иодида серебра в составе ГПМ, что ранее было показано методом РФА (см. рис. 2).

Из-за отсутствия кристаллических форм модификатора синтез ГПМ методом MDA далее не использовался. Все последующие ГПМ с разным содержанием инертной матрицы и модификатора были получены методом MPF.

Количественное соотношения γ- и β-модификаций иодида серебра в составе ГПМ было оценено с помощью интерпретации высоты пика теплопоглощения на ДСК-кривой. Интерпретация результатов представлена на рис. 4.

По результатам ДСК-анализа установлено, что соотношение высот пиков ДСК-кривых (рис. 4) фазовых переходов $\gamma \rightarrow \beta/\beta \rightarrow \alpha$ уменьшается по мере увеличения доли диоксида кремния в составе ГПМ. Экспериментально установлено, что при увеличении количества инертной матрицы в порошке происходит уменьшение величины сигнала теплопоглощения при температурах фазовых переходов. Однако при общей тенденции затухания сигнала теплопоглощения происходит выраженное уменьшение величины пика перехода $\gamma \rightarrow \beta$ по сравнению с переходом $\beta \rightarrow \alpha$. Полученные результаты свидетельствуют о преимущественном формировании β-модификации иодида серебра в составе ГПМ при увеличении содержания диоксида кремния выше 50 мас. %.

На рис. 5 приведены СЭМ-изображения частиц ГПМ с содержанием иодида серебра 5 мас. % (образец “95% $SiO_2$–5% AgI”) и 50 мас. % (образец “50% $SiO_2$–50% AgI”). Установлено, что ГПМ представлен агломератами неправильной формы с размером более 25 мкм. Образование агломератов ГПМ связано с высокими электростатическими силами между частицами инертной матрицы, что является характерной чертой пирогенного диоксида кремния. Кристаллы иодида серебра, закрепленные за счет физических сил, распределены на агломератах неравномерно, что хорошо видно по ярким белым участкам (рис. 5). Существует высокая вероятность нахождения кристаллов иодида серебра и внутри агломератов. Поскольку для высокой эффективности в осаждении атмосферной влаги для ГПМ необходимо формирование сорбционной активности у инертной матрицы, неравномерность распределения модификатора по поверхности не так важна. Наиболее важной задачей является предотвращение попадания кристаллического модификатора внутрь агломерата, что в дальнейшем будет одной из задач исследования.

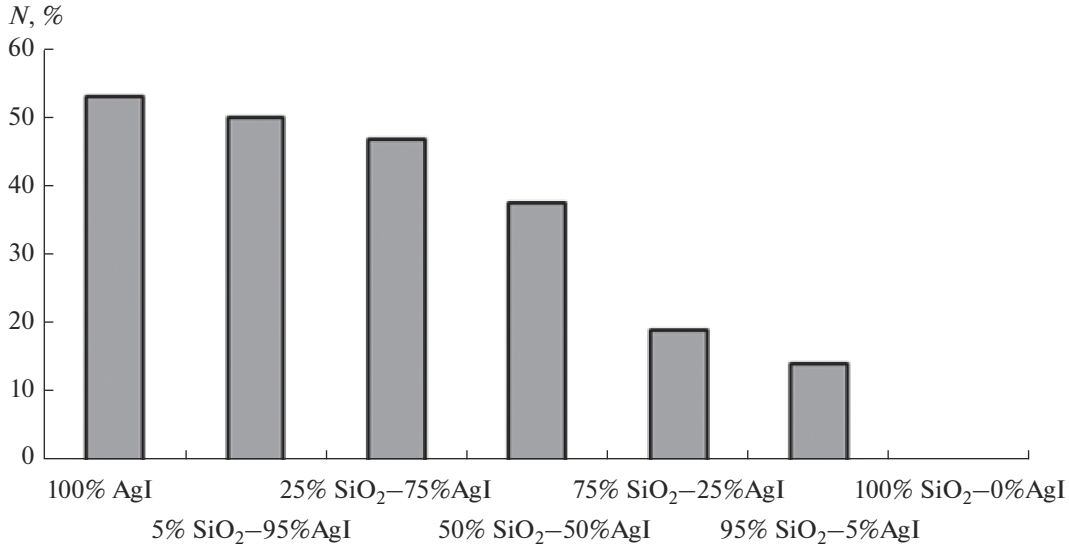


**Рис. 4.** Соотношение высот пиков (*h*, мм) ДСК-кривых фазовых переходов иодида серебра для ГПМ с разным соотношением иодида серебра и коллоидного диоксида кремния.

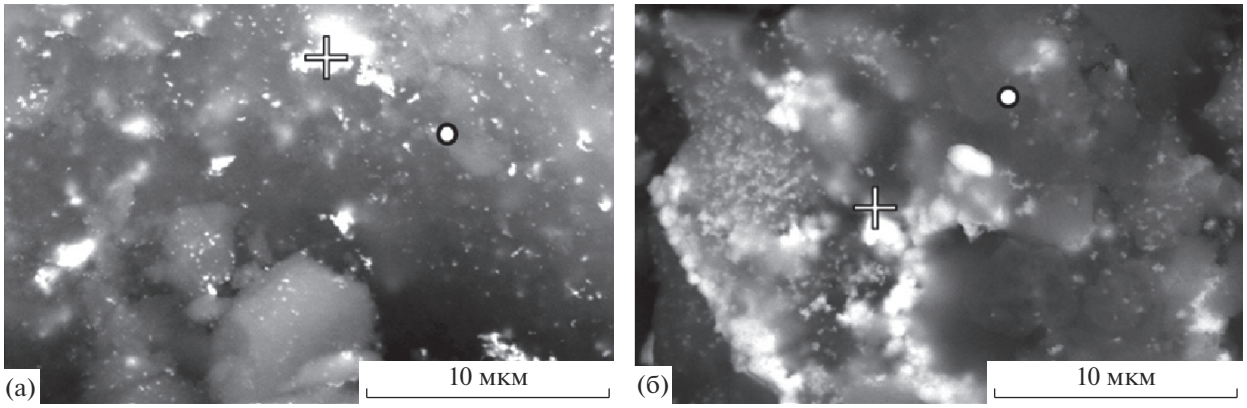


**Рис. 5.** СЭМ-изображения образцов ГПМ: а – “95% $SiO_2$–5% AgI”, б – “50% $SiO_2$–50% AgI” (крестик – яркий участок, кружок – темный участок).

Несмотря на то что способы модифицирования поверхностей дисперсных материалов являются развивающимся и прорабатываемым направлением исследований, закрепление химически инертных материалов в разных кристаллических фазах остается сложной задачей [8].

Усредненные результаты исследования элементного состава ГПМ (погрешность $\Delta = \pm 0.03$) представлены в табл. 1. Полученные результаты подтверждают данные СЭМ о неравномерности роста модификатора, поскольку массовое распределение элементов Si, O, Ag, I по поверхности

**Таблица 1.** Содержание элементов в составе ГПМ

| Элемент | *C*, мас. % | | | |
|---|---|---|---|---|
| | образец “95% $SiO_2$–5% AgI” | | образец “50% $SiO_2$–50% AgI” | |
| | яркий участок | темный участок | яркий участок | темный участок |
| Si | 29.17 | 31.10 | 13.61 | 24.44 |
| O | 60.68 | 64.42 | 21.39 | 49.63 |
| Ag | 3.61 | 0.97 | 32.61 | 12.68 |
| I | 3.76 | 1.03 | 31.65 | 12.31 |
| K | 0.87 | 0.74 | н/о | 0.89 |

частиц ГПМ различно. Наличие в образцах ГПМ атомов K и отсутствие атомов N объясняется полнотой протекания реакции нитрата серебра с избытком иодида калия (остаточное массовое содержание атомов N не более 0.12%). Высокое массовое содержание атомов O может быть объяснено формированием $Ag_2O$ в качестве побочного продукта реакции (на рентгенограмме ГПМ имеется характерный рефлекс при $2\theta = 32.80°$). Дальнейшие работы будут направлены на устранение оксида кремния из состава ГПМ для обеспечения формирования только кристаллической фазы иодида серебра.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дана сравнительная оценка влияния синтеза ГПМ на основе коллоидного диоксида кремния и иодида серебра на структурные характеристики порошка. Установлено, что кристаллические формы иодида серебра в ГПМ формируются при использовании метода MPF.

Увеличение массовой доли коллоидного диоксида кремния в составе ГПМ способствует формированию гексагональных кристаллов иодида серебра. Данное явление предположительно связано с тем, что аморфная структура диоксида кремния блокирует формирование неустойчивой γ-формы иодида серебра и смещает равновесие фазового перехода $\gamma \rightarrow \beta$ в сторону более стабильной β-модификации. Наиболее выраженный эффект наблюдается при увеличении содержания диоксида кремния выше 50%.

Полученные ГПМ обладают высокой полидисперсностью. Сложность получения ГПМ одноразмерного состава с гомогенным распределением кристаллического модификатора обусловлена характеристическими особенностями инертной матрицы.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90158.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Исследования материалов и веществ” ПФИЦ УрО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Калов Х.М.* Физические основы, методы и средства активных воздействий на грозо-градовые облака и туманы. Нальчик: Полиграфсервис и Т, 2010. 219 с.
2. *Никандров В.Я.* Искусственные воздействия на облака и туманы. Ленинград: Гидрометизд, 1959. 192 с.
3. *Колосков Б.П.* Методы и средства модификации облаков, осадков и туманов. Санкт-Петербург: РГГМУ, 2012. 341 с.
4. *Shevkunov S.V.* Nucleation of Water Vapor in Microcracks on the Surface of β-AgI Aerosol Particles: 1. The Structure of Nuclei // Colloid J. 2007. V. 69. № 3. P. 378–390. https://doi.org/10.1134/S1061933X07030155
5. *Калов Х.М.* Физическое обоснование, создание и экспериментальные исследования эффективности нового комплекса технических средств и методов воздействия на облака и туманы: дис. ... докт. физ.-мат. наук. Нальчик: Высокогорный геофизический институт, 2002.
6. *Сосникова Е.В., Данелян Б.Г., Воронин Е.Ф., Носач Л.В., Пахлов Е.М., Гунько В.М., Покровский В.А.* Наноразмерный кристаллизующий реагент $AgI/SiO_2$, исследование эффективности // Докл. Всерос. открытой конф. по физике облаков и активным воздействиям на гидрометеорологические процессы, посвященной 80-летию эльбрусской высокогорной экспедиции АН СССР. Ч. 2 (7–9 октября 2014). Нальчик: Высокогорный геофизический институт, 2015. С. 195–201.
7. *Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е.* Физическая и коллоидная химия: Учеб. для фарм. вузов и факультетов / Под ред. Евстратовой К.И. М.: Высш. шк., 1990. 487 с.
8. *Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А., Нестеренко П.Н., Мингалев П.Г., Фурман Д.Б.* Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Лисичкина Г.В. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 592 с.