

**В.П. ШАПОРЕВ**, д-р техн. наук, проф., НТУ "ХПИ"

**В.В. СЕБКО**, д-р техн. наук, проф., НТУ "ХПИ"

## **О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДОВ НАНОХИМИИ ДЛЯ АНАЛИЗА И ИНТЕНСИФИКАЦИИ ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Рассмотрены основные принципы нанохимии и корреляция с нанотехнологией. Показаны применения этих принципов для создания новых материалов, анализа механизма и кинетики химико-технологических процессов.

**Ключевые слова:** нанохимия, корреляция, химико-технологические процессы.

Розглянуто основні принципи нанохімії і кореляція з нанотехнологією. Показано використання цих принципів задля створення нових матеріалів, аналізу механізму та кінетики хіміко-технологічних процесів.

**Ключові слова:** нанохімія, кореляція, хіміко-технологічні процеси.

The basic principles of the nanochemistry and the correlation with nanotechnology are considered. Employments of these principles for the creation of new materials, analysis of mechanism and kinetics of chemical and technological processes are shown.

**Keywords:** nanochemistry, correlation, chemical and technological processes.

**Введение.** Разработка и синтез наноструктурных материалов становится сегодня все более важной составляющей научно-технического прогресса, внедряющейся во многие промышленные технологии. В основе разработки и синтеза таких материалов по определению G. Ozin [1] лежит нанохимия. Очевидно, что термин нанохимия состоит из двух слов "нано" и химия. "Нано" является описанием соответствующих размеров в этой области, а именно нанометровых размеров. В настоящее время это определение уже не является абсолютно правильным, потому что "нано" может означать всё, что превышает молекулярные размеры (длина более 1 нм) и меньше макроскопических размеров (менее 1 мкм). Это позволяет говорить о "мезохимии". В этом аспекте химия (второй компонент нанохимии) может означать два вида событий: строительство крупных единиц из более мелких (синтетическая точка зрения), что описывается известным выражением "снизу-вверх", или простые реакции между молекулами без образования прочных химических связей (физико-химическая точка зрения).

Подход "снизу-вверх" противостоит подходу "сверху-вниз" принятому в нанофизике [2] и наноинженерии, в основе которого лежит принцип уменьшения размера частиц с увеличением их удельной поверхности, при этом нарушается инвариантность физических и физико-химических характеристик системы относительно количества и геометрических размеров первичных элементов структуры конденсированной фазы. Указанные изменения приводят к изменению химической активности, магнитных, оптических, электрических, сверхпроводящих, механических, каталитических и других свойств.

Иными словами, нанохимия и нанофизика описывают, как этот особый вид материи может быть создан и организован путем разработки новых экспериментов с применением известных химических и физических методов.

Большой частью исследований в нанохимии и нанофизике было и остаётся разработка методов производства наночастиц различного состава, избирательных размеров и форм. В основном можно выделить следующие стратегии для синтеза наночастиц [1, 2]:

- формирование ультрадисперсных частиц кристаллических материалов различными физическими и химическими методами, которые при одновременном получении частиц с размером менее 100 нм обеспечивают увеличение свободной энергии системы при постоянной температуре, давлении и объеме. При расчете величины свободной энергии в стандартное уравнение вводится слагаемое, являющееся произведением коэффициента поверхностной энергии на величину прироста площади поверхности.

К этому же направлению относится направление по созданию "мезопористых" материалов с размером пор от 2 до 50 нм, которые имеют развитую внутреннюю активную поверхность, сильные электрические поля в каналах, которые сводятся к кулоновским эффектам. Все это позволяет такие материалы приравнять к наноматериалам нового поколения.

Следует отметить, что по классификации [2, 3] вышеотмеченное позволяет синтезировать наноматериалы первого рода (или консервативные системы), в которых ближний порядок и симметрия укладки атомов не отличается от строения массивного материала. По-видимому, к консервативным системам следует отнести "самоорганизующийся синтез", когда малые единицы удерживаются слабыми межмолекулярными силами (Ван-дер-Ваальса, электростатическими) в организованные структуры. Примером могут служить: молекулярные кристаллы, жидкие кристаллы, мицеллы, эмульсии, фазо-разделенные полимеры, пленки

Лентмюра-Блоджет и самоорганизующиеся монослои. Эти все структуры находятся в термодинамическом равновесии и их синтез подчиняется классическим законом равновесной химии [4].

Следует отметить, что само явление самоорганизации вещества в указанных условиях, а также в открытых диссипативных системах остается малоизученным эффектом.

- Последовательное формирование ковалентных связей. Этот метод позволяет генерировать ультрадисперсные структуры ограниченного размера, но вдали от термодинамического равновесия. При направленных фазовых переходах, которые описываются физикой открытых систем, выполняются следующие условия:

1. Система термодинамически открыта, т.е. обменивается энергией и веществом с внешней средой;
2. Система описывается нелинейными уравнениями;
3. Отклонения от равновесия превышает критические значения (близко к теории катастроф);
4. Макроскопические процессы проходят согласовано.

В результате получается так называемые диссипативные структуры или синергетические наноматериалы с особенностью строения, которое не подчиняются законам классической кристаллографии. Примерами таких материалов являются: "графен"; нанотрубки; углеродные, бор-нитридные, бор-карбидные, пентаоксида ванадные, диоксида титана, халькогенидные ( $WS_2$ ); фуллерены и другое.

- Ковалентная полимеризация, условия аналогичные предыдущему пункту. Производятся макромолекулы (макрочастицы) с высокой молекулярной массой, например, полиоксометаллаты. Эти молекулы обладают четко определенными внутренними полостями и имеют очень большую площадь поверхности. Однако отмечается большая трудность контролировать необходимый состав и управлять процессом. Итак, указанные стратегические направления создают концепцию нанотехнологии, которая определяется как инженерная дисциплина и в которой рассматривается важная задача, заключающаяся в подготовке функциональных устройств и структур, которые имеют все субъединицы (молекулы или атомы) нанометрового размера в соответствующем месте. В этом случае все субъединицы с известными свойствами действуют вместе и создают новые функции, а иногда неожиданные свойства. Примером могут служить так называемые "смарт-материалы". Это материалы, которые в состоянии динамически реагировать на раздражители извне (химические или физические). Все это свидетельствует о том, что получаемые тем или иным способом наноматериалы могут обладать многоу-

ровневой иерархической структурой, в которой каждый уровень выполняет свою функцию. Концепция развития этого направления и создания таких материалов сформулирована в работах В.А. Легасова, Ю.Д. Третьякова и Н.Н. Олейникова [5, 6].

Вышеприведенный краткий обзор дает общие представления о природе неорганических наноматериалов, информация о наноматериалах распылена в десятках тысяч публикаций, в периодических изданиях, в Интернете и при этом практически не обобщена. С нашей точки зрения, большим недостатком является то, что в периодической литературе отсутствует анализ механизмов и кинетики многих химико-технологических процессов, в которых первичные акты взаимодействия протекают на уровне наносистем.

**Цель работы.** В этой статье на основе результатов собственных исследований сделана попытка обратить внимание на эту сторону вопроса. К таким процессам, в полной мере, относятся многие процессы термического разложения, пиролиза, кристаллизации, роста кристаллов, самосборка кристаллов и другие [7].

**Основная часть.** Практически во всех вышеперечисленных процессах первичные акты связаны с подготовкой и образованием наноразмерных объектов (например, зародыш новой фазы). При образовании этих объектов реализуется в основном два подхода: самоорганизация процессов и концепция нанореактора, что соответствует подходу "снизу-вверх" [17].

Общей идеей всех известных самоорганизующихся первичных структур является то, что они делят макроскопические объёмы на малые компартменты, всего лишь несколько нанометров. Например, под влиянием термодинамических параметров системы ( $P$ ,  $T$ ) в "слабых" местах твёрдого тела (дефектах) создаются новообразования нанометрового размера-зародыша новой фазы; в других системах мицеллы создают сферические компартменты (мицельные ядра) величиной несколько нанометров; в пересыщенных растворах образование первичных ядер кристаллизации; образование мезопористых структур в твёрдом теле и другое.

Самоорганизующиеся структуры в результате протекания первичных актов представляют собой пространственные структуры и, следовательно, являются прототипом нанореактора [8]. Требования, которые могут быть предъявлены для хорошего нанореактора очень похожи на существующие для макроскопических реакторов, используемых в лабораторных и промышленных условиях, а именно: объём реактора должен быть доступным и материал стенок должен быть в состоянии

проявлять переменные свойства, независимо от других параметров. Реакторы должны быть управляемы в размерах, что позволяет контролировать количество вещества (стехиометрию) и энергии приходящейся на реактор.

В итоге можно утверждать, что может образоваться прототип жесткого нанореактора – зародыш новой фазы при топохимических превращениях твердых тел и (или) пористые материалы, а также прототип мягкого реактора – новообразования в пересыщенных растворах или растворов – расплавах, или эмульсиях. Соотношение характеристик процессов на уровне самоорганизации (молекулярный уровень) и воздействие на процессы более высокого масштаба, которые в основном описывают формирование специфических наночастиц соотносятся к размерам самого нанореактора. Наши исследования, известные из литературы, в области кристаллизации твердой фазы из пересыщенных растворов и раствор-расплавов подтверждают вышеизложенные положения [9-16, 18-21] о концепции нанореактора.

В вышеотмеченных работах исследовались системы раствор – расплав  $K_2CO_3 - TiO_2 - KCl - hKF$ ;  $K_2Ti_6O_{13} - KCl - hKF$ ;  $K_2Ti_6O_{13} - K_2SO_4 - hKF$ ;  $K_2Ti_6O_{13} - K_2MO_4 - hKF$ ;  $YBa_2Cu_3O_x - KCl$ ;  $KCl - NaCl - MgCl_2 \cdot nH_2O$ ;  $KCl - NaCl - \Sigma TiCl_2, TiCl_3$ ; а также системы: раствор  $NaCl - NH_3 - CO_2$ ;  $Na_2CO_3 - CO_2$ . В системах раствор – расплав [9-16] концентрация кристаллизующего вещества  $K_2Ti_6O_{13}$ ,  $YBa_2Cu_3O_x$ ,  $MgO$ ,  $TiO_2$  составляла 0,5-6 %, снятие пересыщения по кристаллизующему веществу осуществлялось охлаждением от температуры 1250 К со скоростью 0,066-0,15 о/мин, целью процесса являлось получение нитевидных кристаллов (вискеров) с поперечным размером 0,5-1 мкм.

При исследовании систем, состоящих из растворов [18-21], которые широко используются в производстве кальцинированной соды, целью процесса было получение пересыщенных растворов по  $NaHCO_3$  и кристаллизация этого соединения в виде ассиметричных бочкообразных кристаллов. Анализ транспортных процессов в исследуемых системах [9-16, 18-21] при достижении пересыщения показал, что структура системы зависит от возможности протекания процессов универсальной или специфической сольватации. При этом в результате протекания специфической сольватации раствор с веществом, которое растворено и будет кристаллизоваться, образует, как правило, устойчивые комплексы, в которых до определенных условий сохраняются структура и свойства начальных молекул. При протекании универсальной сольватации системы, как правило, находятся в предкристаллизационном состоянии. В таких условиях структура раствора очень хорошо повторяет структуру кристалла растворителя, система подобная

коллоидному раствору, который состоит из квазикристаллических образований размером 1-100 нм (0,001-0,1 мкм), погруженных в "истинную" жидкую фазу.

Было установлено [9-16], что в обоих случаях при заданной мере пересыщения перед началом кристаллизации растворенного вещества системы состоят из растворителя и квазикристаллических образований. Термодинамическая оценка при фиксированной температуре показала, что при выполнении условия  $\Delta G \approx \Delta G_{\text{зар.}} \approx \Delta G_{\text{кваз.}}$  квазикристаллические образования служат зародышем для образования и роста кристаллов, соответственно, при этом возникает межфазная поверхность кристалл – раствор. Условлено, что под влиянием движущих сил, которые приложены к образованию (разности температур, концентраций, давлений) образование может двигаться как единое целое. Такое движение есть следствием направленного потока вещества в объеме и осаждения на тыльной стороне образования. Таким образом, как установлено [9-16], квазикристаллические образования при определенных условиях играют роль микроскопической емкости кристаллизатора (микро, или мезо, или нанореактора). Вышеуказанные условия и соответственно размеры и форма образований регулируются и управляются, как показано в [9-16], составом растворов, величиной движущей силы и величиной коэффициента граничной кинетики.

Для иллюстрации того, что механизм кристаллизации вещества происходит через вышеописанные стадии и, в соответствии с вышеизложенными явлениями, приводим на рис. 1-3 начальные стадии роста кристаллов из квазикристаллических образований.



Рис. 1 – Ступень роста НК в системах  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13} - \text{KCl} - \text{hKF}$ ;  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{hKF}$  – экспоз. 1, А – квазикристаллическое образование; 2 – рост НК в системе  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13} - \text{KCl} - \text{hKF}$ ; 3, 4 – роста НК в системе  $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13} - \text{K}_2\text{SO}_4 - \text{hKF}$  (микроскоп JSM-2 Японии).

Приведенные на рис. 1 экспозиции свидетельствуют о том, что ступеньки роста нитевидных кристаллов (1) формируются из квазикристаллических образований (А) в раствор – расплаве, которые оцениваются величиной 0,1-0,5 мкм, а затем в зависимости от состава расплава при прочих равных условиях наблюдается рост НК и формирование кристалла. Очевидно, что в данном случае достигается самый высокий уровень нанохимического инструмента, когда сочетается форма и размер квазикристаллического образования с 3-мерным распределением, что дает в результате нанохимический инструмент, позволяющий получить расположение наночастиц в определенном структурном порядке и получить новый материал – НК (вискеры). На рис. 2 приведена аналогичная экспозиция для системы  $KCl - NaCl - MgCl_2 \cdot nH_2O$ .

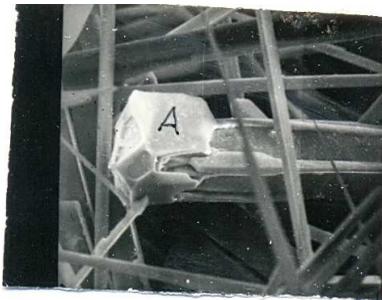


Рис. 2 – Рост НК  $MgO$  в системе  $KCl - NaCl - MgCl_2 \cdot nH_2O$ ;

А – квазикристаллическое образование.

Следует отметить, что в одной из последних публикаций Ю.Д. Третьякова и Е.А. Гудилина (МГУ) [17] описывается синтез минеральных волокон  $Ba_6Mi_{24}O_{48}$ , базируясь на аналогичных технологических приемах, что освещены в работах [9-16]. Толщина полученных вискероидов  $\sim 1$  мкм. В работе [17], используя те же технологические приемы, синтезированы псевдомонокристаллические вискеры одномерных суперионных проводников

с композитной туннельной структурой  $Ba_6Mi_{24}O_{48}$ . Это свидетельствует о том, что приведенные нами примеры и применения нанохимических подходов к исследованию механизмов и анализу химико-технологических процессов могут играть определенную роль. Последнее, как уже отмечалось в тексте, присуще и для гетерогенных систем газ – жидкость, газ – жидкость – твердое, которые исследованы нами в работах [18-21]. На экспозиции 3 для системы раствор  $Na_2CO_3 - CO_2$  приведено изображение межфазной поверхности по длине реактора.

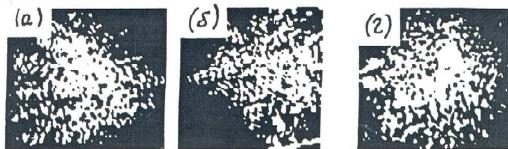


Рис. 3 – Изображение межфазной поверхности по длине канала:  
а – участок I – II, б – участок II, г – участок II – III.

Наблюдаемая картина на кадрах снята в момент достижения необходимого пересыщения в системе по  $\text{NaHCO}_3$  и позволяет предположить существование вблизи межфазной поверхности в жидкой фазе неоднородностей размером до 1 мкм (рис. 3). В этой связи можно допустить, что при хемосорбции газа ( $\text{CO}_2$ ) жидкостью, первоначально происходит образование новой квазифазы (продукты реакции с диоксидом углерода). Эта квазифаза характеризуется большей плотностью по сравнению с начальным раствором и некоторым поверхностным натяжением на границе "квазифаза – раствор", которое и удерживает её вблизи межфазной границы. Дальнейшее развитие процесса хемосорбции связано, по-видимому, с ассоциацией квазифазы и образованием зародышей новой фазы. На рис. 4, приведены экспозиции кристаллов  $\text{NaHCO}_3$ , отобранных по высоте колонны в разных сечениях.

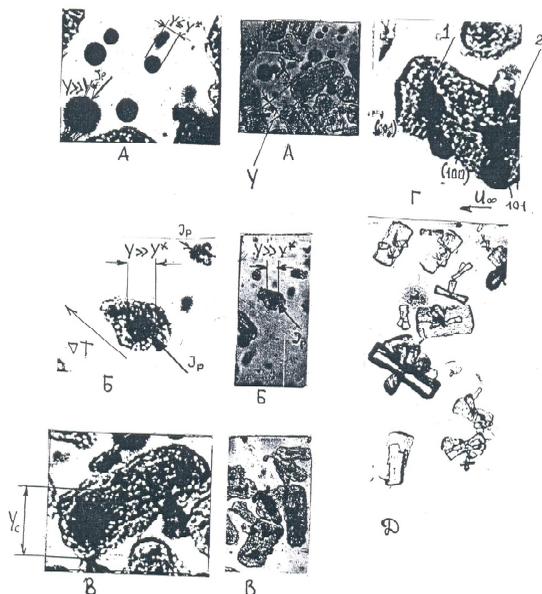


Рис. 4 – Экспозиции кристаллов  $\text{NaHCO}_3$ , отобранных по высоте КЛ в различных сечениях (объяснение по тексту): а – "включения" и момент, когда начинается их движение; б – моменты движения включения; в – завершение роста кристаллов в диффузионном режиме; г, д – экспозиции, фиксирующие явление вицинальной секториальности.

На экспозиции *A* зафиксированы "включения" и момент, когда начинается их движение, то есть момент начала роста кристалла. На

экспозиции *B* (рис. 4) зафиксированы моменты движения включения, то есть момент роста кристалла. На экспозиции *B* показано завершение роста кристаллов в диффузионном режиме и размер  $U_c$ , характеризующий переход к кинетическому режиму. Одним из факторов, который свидетельствует о кинетическом росте, является вицинальная секториальность. На рис.4,з,д показаны экспозиции, фиксирующие это явление. Вицинальная секториальность, ухудшает качество кристаллов, приводит к значительным отклонениям от равновесной формы, повышает пористость и вероятность захвата примесей. Основной причиной этого явления есть смена центров роста кристаллов. На рис. 4,з показано, что ведущий центр роста – "включения" заменяется на два новых центра 1, 2, которые заем приводят к вискеризации рис. 4,д.

В работах [18-21] было установлено, что определяющую роль в рассматриваемых явлениях (смена центра роста, вискеризация) играют величины скорости потоков фаз  $U_x$  и  $dT/dH$ , где  $H$  – рабочая высота колонны. Поскольку снижение или увеличение  $U_x$  в КЛ ограничено гидродинамическими принципами, то определяющую роль будет играть  $\frac{d\Delta\Pi}{d\tau} \approx \frac{d\Delta\Pi}{dH}$ , где  $\Delta\Pi$  – величина пересыщения по кристаллизующему веществу.

Вышеизложенные примеры можно отнести к концепции "мягкого нанореактора", которая применена для анализа механизмов исследуемых процессов. Применение концепции "жесткого нанореактора" для анализа топомических процессов и создания композитных структур катализаторов приведено ниже.

Для этого случая можно выбрать и привести десятки примеров, которые предусматривают различные методы увеличения в твёрдом материале потенциальных мест зародышей развития вплоть до равномерного распределения этих мест по объёму, а также обеспечение создания определенной формы зародыша [22-24], что позволяет управлять не только кинематикой процесса, но геометрической формой частиц продукта реакции. Однако с нашей точки зрения в качестве эффективных жёстких нанореакторов являются пористые материалы. Пористые материалы характеризуются наличием твёрдой сети имеющейся пустоты по всему материалу. По IUPAC, пористые материалы характеризуются размером пор с разбивкой на категории согласно сорбционного поведения. Есть микропористые твёрдые тела с размером пор от 2 нм до 50 нм, и макропористые с порами более 50 нм. Здесь мы рассмотрим мезопористый кремневый материал. Кремнезём  $\text{SiO}_2$  получается в процессе перехода золь-гель [1, 25-27]. В зависимости от старения и последующей обрабо-

тки функциональность поверхности конечного материала может варьироваться от сильно полярных протонных Si-OH групп до относительно неполяризованных и неактивных Si-O-Si групп.

Был подготовлен мезопористый кремний, отличающийся лишь свойствами поверхности пор путём жидкостной экстракции и последующей сверхкритичностью сушки (силано-богатый материал), а также высокотемпературным обжигом при 1200° С (силано-бедный материал) на этих материалах исследовали восстановление  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ . Конкретное взаимодействие между раствором  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  и поверхностью пор обнаружено было уже при пропитке силано-богатого материала раствором – изменялась окраска. Взаимодействие плоско-квадратного Pd – комплекса и Si-OH группы, как правило, не встречается, так как Si-OH – это слабый лиганд. Однако, по-видимому, в нанопорах это возможно. Кривизна мезопор предположительно ведёт к высвобождению воды с поверхности пор, когда происходит связывание. Это выделение воды поставяет энтропийную движущую силу для формирования необычного поверхностного комплекса. Когда  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  восстановлен, это взаимодействие предотвращает Оствальдовское созревание после окончания процесса нуклеации Pd<sup>0</sup> до более крупных кристаллов. Таким образом, результат эффективного нанохимического инструмента приводит к тому, что Pd-частицы не видны в трансмиссионном электронном микроскопе. Полученный мезопористый материал на основе кремнезёма содержит наночастицы Pd, которые, несомненно, будут более активными в различных процессах гетерогенного катализа.

Когда, с другой стороны, силано-бедный материал используется, это взаимодействие не присутствует, что можно увидеть по "нормальной окраске" инфильтрованного материала.  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  частицы, которые находятся в объеме пор могут свободно передвигаться и, следовательно, согласно Оствальдовскому созреванию образуют более крупные частицы. Тем не менее, поры ограничивают рост наночастиц до полного соответствия с размером и формой пор нанореактора. Очевидно, что и в этом случае нанохимический инструмент является эффективным. Если, наконец, увеличить нагрузку этого материала большим количеством Pd, так что каждая пора будет заполнена металлом, можно получить взаимное самоупорядочение наночастиц и новый гибридный материал.

**Выводы.** Мы видим, что в различных химико-технологических процессах первичные акты, приводящие к развитию процессов и получения продуктов, в полной мере можно отнести к нанохимическим инструментам. Результаты первичных актов представляют собой единичные наноструктуры, для получения функциональной системы еди-

нические структуры должны быть объединены в сложную систему, что в результате приводит к желаемому результату процесса. На этот результат влияют нелинейность взаимодействия между наноструктурами и пространственные ограничения на молекулярные химические процессы. Указанное гораздо в меньшей степени исследовано в химической технологии и возможно исследования в этом направлении с использованием нанохимических инструментов приведут к более углубленному пониманию механизма процессов и совершенно новым технологическим приёмам.

**Список литературы:** 1. Mühlenweg Heike, Gutsch Andreas Nanoprozesstechnik // Ghem – Ing – Techn. – 2000. – 72. № 9. – P. 1022. 2. Fernandez – Bertrau Jose F. Mechanochemistry: An overview. Pap. 3<sup>rd</sup> International Congress of the Cuban Chemical Society, Havana, 1-4 Dec. 1988 // Pure and Appl. Chem, 1999. 71. № 4. – P. 581-586. 3. В.М. Шулаев О природе неорганических наноматериалов // Металлообработка. Международный информац. – технический журнал. 2007, №6 (95). – С. 96-99. 4. This issue of Transactions Part A contains a Special Section on particle technology // Chem. Eng. Res and Des. A. 2001. 79 №3. – P. 221-346. 5. Ю.Д. Третьяков, М.Г. Слинко, И.В. Мелихов Материалы семинара по проблеме "нелинейная динамика химических реакций, процессов и реакторов" // Теоретические основы химической технологии, 2007. – Т. 41. – №2. – С. 237-238. 6. Е.А. Домератсева, Д.М. Итис, Е.А. Goodilin, J.G. Nondem, M.V. Lobanov, M. Greenblant, Y.D. Tretyakov Homogeneity field and magneto resistance of the Ca(Mn, Cu)<sub>7</sub>O<sub>12</sub> solid solution prepared in oxygen // J. Mater. Chem. 2004, v. 14. – Pp. 1150-1156. 7. Б. Дельмон. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Изд. Мир. – 1972. – 554 с. 8. A.S. Sinitskie, S.O. Klimonsky, A.V. Garshev, A.E. Primenko, Yu.D. Tretyakov Synthesis and microstructure of silica photonic crystals // Mendeleev Communications, vol. 14. – 2004. – Pp. 165-167. 9. Шанопев В.П. Технологія неорганічних армуючих наповнювачів / Дисерт. на здобуття наук. ступ. докт. техн. наук за спец. 051701 – технологія неорганічних речовин. Харків, ХДПУ. – 1995, 380с. 10. Шанопев. В.П. Синтез нитевидных кристаллов гексатитаната калия при взаимодействии карбоната калия и оксида титана в твёрдой фазе // Журн. приклад. химия. – 1991. – №2. – С. 294-302. 11. Шанопев. В.П. Физико-химические свойства нитевидных кристаллов K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> синтезированных различными методами // Неорганические материалы. – 1992. – Т. 28. – № 5. – С. 1045-1052. 12. А.С. СССР №1101412. Способ получения волокнистого титанида калия 07.07.84. Публ. запрещена, Б.25. 13. А.С. СССР №1215354. Способ получения волокнистого материала 01.10.85. Публ. запрещена. 14. А.С. СССР №1274236 Способ получения волокнистого титанида бария 01.08.86. Публ. запрещена. 15. А.С. СССР Способ выращивания нитевидных кристаллов титанатов щелочных металлов и тугоплавких оксидов. 15.01.91. Публ. запрещена. 16. А.С. СССР 1019756. Устройство для выращивания нитевидных кристаллов. 08.09.90. Публ. запрещена. 17. Микро- и Наномир современных материалов / Хим. фак. МГУ, каф. неорг. химии, лаборат неорган. материаловед. интернет. [goodilin@inorg.chem.msu.ru](mailto:goodilin@inorg.chem.msu.ru)

fmg.inorg.chem.msu.ru – 2006, 69 с. **18.** *Шапоров В.П., Лопухина О.А., Иванов Ю.А.* Моделирование процесса кристаллов из раствора кристаллизанта, образующих взаимодействий солевых растворов с газообразным  $\text{CO}_2$  // Вестник ХГПУ. – Харьков: ХГПУ, 1998. – №25. – С. 97-103. **19.** *Шапоров В.П., Титов В.М., Иванов Ю.А.* Влияние начального пересыщения на интегральные характеристики дисперсной фазы, осаждающейся в карбонизационной колонне содового производства // Вестник ХГПУ. – Харьков: ХГПУ, 1999. – № 28. – С. 49-96. **20.** *Иванов Ю.А., Шапоров В.П., Титов В.М., Долгарт А.Ф.* Исследование кинетики кристаллизации твёрдой фазы из пересыщенного раствора // Научн. труды НИОХИМ: Химия и технология производства основной химической промышленности. 1998. – Т. 61. – С. 82-84. **21.** Пат. № 65361, Україна, МПК (2011.01) В.0178/00 карбонізаційна колона для здійснення складно-реакційного гетерогенного процесу / Васильев М.І, Пітак І.В., Моїсєєв В.Ф., Цейтлін М.А., Шапоров П.П, Алаа Файяд Макки – № u201102687. Заявлено 09.03.2011. Опубл. 12.12.2011. Бюл. 23. **22.** *В.В. Болдырев* Регулирование химических реакций в твёрдой фазе // Изв. Сибирск. отделения Акад. Наук СССР (серия химическая). – 1977. – № 7. – вып. 3. – С. 48-60. **23.** *Шапоров В.П., Булат А.Е.* Активация окиси магния методом циклического изменения температуры // Неорганические материалы. – 1980. – Т. 18. – № 8. – С. 1430-1434. **24.** *Шапоров В.П., Булат А.Е.* О влиянии добавок на термическую стойкость гидратированных карбонатов магния // Журнал прикл. химия. – 1981. – Т. 54. – № 2. – С. 228-234. **25.** *Васильев М.И., Шапоров В.П.* Исследование структуры многофазного закрученного потока в криволинейном канале и математическая модель газожидкостного реактора (карбонизация раствора силиката натрия) // Вестник Национального технического университета "Харьковский политехнический институт". – Харьков: НТУ "ХПИ". – 2009. – № 37. – С. 3-12. **26.** *Стрелко В.В.* Сорбенти нового покоління для високих технологій, екології та медицини / доповідь на засід. Наукової сесії відділення хімії НАН України. – Харків: НТУ "ХПИ", 19-20 травня 2011. **27.** *Е.И. Далматская* Кинетика и статика карбонизации растворов силиката натрия // Тр. НИОХИМ. Работы по технологии производства наполнителей и адсорбентов минерального происхождения. – Госхииздат. – 1963. – Т. XV. – С. 83-92.

*Поступила в редколлегию 05.07.2012*