

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ  
И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 546.161+546.41+546.05

СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ  
В МИКРОРЕАКТОРЕ С ИНТЕНСИВНО ЗАКРУЧЕННЫМИ ПОТОКАМИ

© 2021 г. Р. Ш. Абиев<sup>a, b</sup>, А. В. Здравков<sup>a</sup>, Ю. С. Кудряшова<sup>a</sup>, А. А. Александров<sup>c, d</sup>,  
С. В. Кузнецов<sup>c</sup>, П. П. Федоров<sup>c, \*</sup>

<sup>a</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>b</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),  
Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

<sup>c</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991 Россия

<sup>d</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: ppfedorov@yandex.ru

Поступила в редакцию 16.02.2021 г.

После доработки 03.03.2021 г.

Принята к публикации 05.03.2021 г.

Порошки фторида кальция синтезированы в результате химической реакции растворов нитрата кальция ( $C_{Ca(NO_3)_2} = 0.3846$  моль/л) и фторида калия ( $C_{KF} = 0.7692$  моль/л) в реакторе с интенсивно закрученными потоками при расходе растворов реагентов 2.1–3.2 л/мин. Получены коллоидные растворы, при оседании которых выделены порошки  $CaF_2$  со средним размером областей когерентного рассеяния ~40 нм. Частицы лишены кристаллографической огранки. Увеличение скорости расхода растворов реагентов препятствует образованию агломератов и способствует улучшению гранулометрической однородности порошка.

**Ключевые слова:** фторид кальция, флюорит, осаждение, микросмешение

**DOI:** 10.31857/S0044457X21070023

ВВЕДЕНИЕ

Фторид кальция  $CaF_2$  (флюорит) – ионное соединение, диэлектрик с большой шириной запрещенной зоны – кристаллизуется в граноцентрированной кубической решетке (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ). Кристаллы  $CaF_2$ , прозрачные в УФ-, видимом и ИК-диапазонах, являются материалами фотоники [1]. Флюорит широко распространен в природе, где образуется в результате гидротермальных процессов или химических реакций с участием осадочных пород [2, 3]. Порошки фторида кальция, легированные ионами редкоземельных элементов, являются люминофорами [4–12] и используются как прекурсоры оптической керамики [13–20].

Для синтеза порошков флюорита применяют различные методы, в том числе осаждение из водных [21–23] и неводных [5–7] растворов, гидро [9, 10, 23] и сольвотермальный синтез [32], синтез из растворов в расплаве [24–27], золь-гель [4], синтез в обращенных мицеллах [14], синтез с использованием ионных жидкостей [26], термическое разложение прекурсоров [28] и др. Методы мягкой химии имеют преимущества с точки зрения чистоты продукта и дешевизны. При синтезе

осаждением из водных растворов путем химических реакций использовали различные фторирующие агенты: растворы фтороводородной кислоты [14, 15, 21, 22], фторидов натрия [24], калия [16–20], аммония [23, 31]. Флюорит – модельный объект для изучения процессов кристаллизации [29], в том числе из водных растворов [30–35].

При синтезе нанопорошков, в том числе нанофторидов, на первых поисковых стадиях исследования аппаратному оформлению процесса уделяется недостаточно внимания. Основные усилия направлены на выяснение функциональных характеристик получаемых образцов. При этом существенную роль играют проблемы воспроизводимости результатов. Имеют место различные наноразмерные эффекты, например, влияние формы частиц. Выявлено существенное влияние размерного фактора и, соответственно, распределения частиц по размерам на эффективность люминесценции [36, 37]. Эта проблема остро встает при сравнении данных по эффективности люминесценции [38]. При масштабировании процессов с учетом необходимости воспроизводимости характеристик продукта аппаратный фактор выходит на первый план.

Влияние корректности условий процессов смещения, в особенности микросмещения, на качество синтезируемых материалов до сих пор остается недостаточно оцененным в процессах растворной химии. Вместе с тем организация таких условий, которые позволяют распределить реагирующие вещества на молекулярном или ионном уровне с необходимой степенью равномерности их распределения в микрообъемах, является очевидной предпосылкой для получения наноразмерных частиц с заданными характеристиками. Ранее экспериментально была доказана возможность синтеза наноразмерных частиц сложных оксидов [39–43] в микрореакторах со сталкивающимися струями.

Различают три уровня перемешивания: макро-, мезо- и микроперемешивание [44–46]. Макроперемешивание соответствует масштабу аппарата в целом. Оно определяет условия переноса вещества крупномасштабной конвекцией по всему объему течения в реакторе, т.е. средней скоростью движения макрообъемов. Основной характеристикой макроперемешивания является кривая распределения времени пребывания. Время пребывания характеризует продолжительность нахождения макрообъемов жидкости от точки ввода в аппарат до точки вывода из него. Во то же время именно такое движение отвечает за перенос макрообъемов жидкости от зон без перемешивания к зонам с высокой скоростью диссипации энергии. Именно скорость диссипации энергии ( $\epsilon$ ) принято использовать в качестве универсальной интегральной характеристики, влияющей на качество смещения на всех трех уровнях, поскольку она отражает плотность трансформации кинетической энергии в единице объема.

Мезоперемешивание имеет место на промежуточном уровне и отвечает за крупномасштабный турбулентный перенос между вводимым в аппарат энергонесущим потоком (например, в виде вихря, сформированного мешалкой) и окружающей его средой. В качестве количественных характеристик мезоперемешивания используют кинетическую энергию турбулентности, масштаб длины турбулентных флуктуаций.

Микроперемешивание – финальный, самый тонкий этап перемешивания в аппаратах – состоит из вязко-конвективной деформации элементов жидкости и ускоряет распад агрегатов жидкости вплоть до диффузионного масштаба. Микроперемешивание включает вовлечение (англ. “engulfment”) и деформацию вихрей колмогоровского масштаба  $\lambda_k$  [45, 47] и является лимитирующим процессом в уменьшении локальных градиентов концентрации. Его количественной характеристикой является время микросмещения  $\tau_m$ , связанное со скоростью диссипации энергии  $\epsilon$  (Вт/кг).

Обычно даже в лабораторном оборудовании реализуется только макро- и, в лучшем случае, мезосмещение, тогда как микросмещению практически не уделяется должного внимания.

Авторы [48], проанализировав экспериментальные данные по пяти типам микрореакторов, выявили, что время микросмещения слабо зависит от геометрии изученных аппаратов и в целом подчиняется зависимости:

$$\tau_m = 0.15\epsilon^{-0.45}, \quad (1)$$

а для микросмещения водных растворов в микроканалах диаметром от 50 мкм до 1 мм, исходя из диффузионно-сдвигового механизма микросмещения [45, 47], получена теоретическая зависимость:

$$\tau_m = 0.0075\epsilon^{-0.5}. \quad (2)$$

В формулах (1) и (2)  $\epsilon$  задают в Вт/кг, а время микросмещения  $\tau_m$  имеет размерность в секундах.

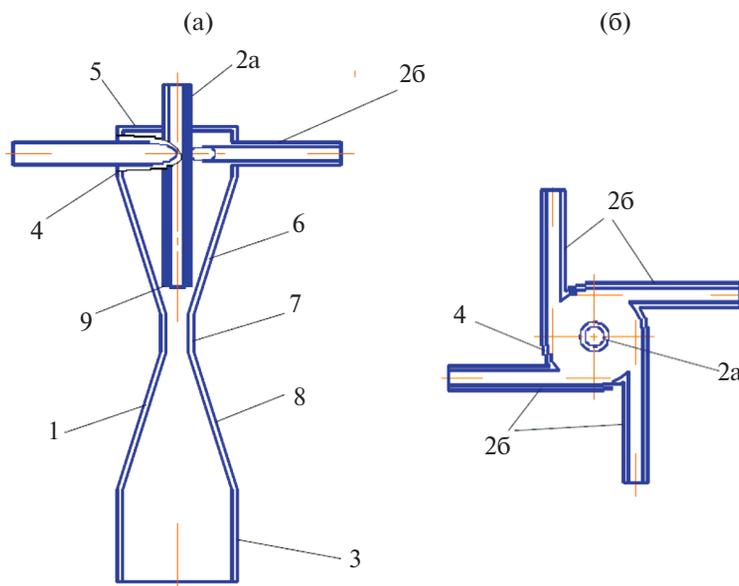
Разработанный нами микрореактор с закрученными потоками растворов реагентов [49] (далее микро-ВСА, т.е. микромасштабный вихревой струйный аппарат) обладает следующими особенностями:

- 1) создание мощного закрученного потока в ограниченном малом объеме (~0.2 мл), где диссипируется основное количество энергии, приводит к увеличению  $\epsilon$ ;
- 2) высокая производительность аппарата;
- 3) возможность тонкой индивидуальной регулировки расхода растворов, подаваемых в зону реакции дополнительных компонентов (например, при допировании, при получении композиционных материалов и т.п.);
- 4) позволяет реализовывать время микросмещения порядка 0.01 с [50].

Цель настоящей работы – получение порошков фторида кальция химической реакцией осаждения в микрореакторе с закрученными потоками растворов реагентов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На рис. 1а изображена схема реактора микро-ВСА [49]. Микро-ВСА содержит корпус (1), в общем случае два и более патрубков (2) для подачи исходных компонентов и патрубков (3) для отвода продуктов. Корпус имеет форму цилиндра (4) с крышкой (5), переходящего в конический конфузор (6) с горловиной (7) в узкой части конфузора и последующим коническим расширением в виде диффузора (8) с выходом в виде патрубка (3) для отвода продуктов. Один из патрубков (2а) установлен в крышке (5) соосно корпусу (1), а остальные патрубки (2б) – тангенциально на цилиндрической части корпуса. В рассматриваемом случае



**Рис. 1.** Схема реактора микро-ВСА [49]: а – продольный разрез, б – поперечный разрез по плоскости размещения тангенциальных патрубков. 1 – корпус; 2 – патрубки для подачи исходных компонентов; 3 – патрубок для отвода продуктов; 4 – цилиндр; 5 – крышка; 6 – конфузор; 7 – горловина; 8 – диффузор; 9 – сопло.

использовали два патрубка (26). Конец патрубка (2a) выполнен в виде сопла (9), которое может иметь сужающуюся по направлению к горловине (7) коническую форму.

Для проведения синтеза был изготовлен микро-ВСА в виде цельного изделия из стекла пирекс толщиной 1.5–2 мм. Характерные размеры аппарата: диаметр широкой части корпуса 20 мм, диаметр узкой части (горловины) 4 мм, диаметры тангенциальных патрубков 4 мм. Угол при вершине конфузора 40°.

Растворы исходных сред подают насосами из емкостей в патрубки (26) с заданными расходами. При этом суммарный расход подаваемых растворов должен быть достаточным для обеспечения высокой скорости закрутки потока в зоне горловины (7) (окружная скорость порядка 15–25 м/с). При подаче растворов исходных сред в тангенциальные патрубки потоки закручиваются, подходя к горловине с разными или одинаковыми скоростями, так что в зоне горловины возникает мощное сдвиговое поле.

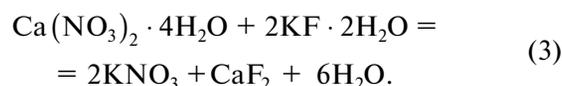
В зоне горловины происходит чрезвычайно интенсивное перемешивание всех подаваемых компонентов, обусловленное, во-первых, высоким уровнем скоростей (осевых и тангенциальных) в этой зоне, во-вторых, индуцированным высокими скоростями мощным сдвиговым полем.

В данной работе была использована модификация микро-ВСА, представленного на рис. 1 (в настоящее время находится на стадии патентования), в которой потоки двух смешиваемых рас-

творов организованы таким образом, чтобы векторы окружной скорости этих потоков в камере смешения были направлены в противоположные стороны, что позволяет дополнительно интенсифицировать микросмешение.

Для синтеза фторида кальция использовали следующие реагенты: нитрат кальция четырехводный (ч.), фторид калия двухводный (ч.), дистиллированную воду. Концентрация исходных растворов составляла:  $C_{KF} = 0.7692$  моль/л и  $C_{Ca(NO_3)_2} = 0.3846$  моль/л. Была проведена серия опытов в микро-ВСА с вариацией расходов реагентов (2.1, 2.6 и 3.2 л/мин), “голова” и “хвост” растворов сливались в отдельную емкость. Синтез проводили при комнатной температуре.

Процесс синтеза можно описать следующим уравнением:



Полученные порошки исследовали методами рентнофазового анализа (РФА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). РФА проводили на дифрактометре D8 Bruker Advance ( $CuK_{\alpha}$ -излучение). Обработку полученных порошковых дифрактограмм осуществляли с использованием программного обеспечения DifWin и Powder 2.0 ( $\Delta Q < 10$ ). Расчет размеров областей когерентного рассеяния (ОКР,  $D$ ) выполняли для отражения (111) по формуле Селякова–Шеррера:

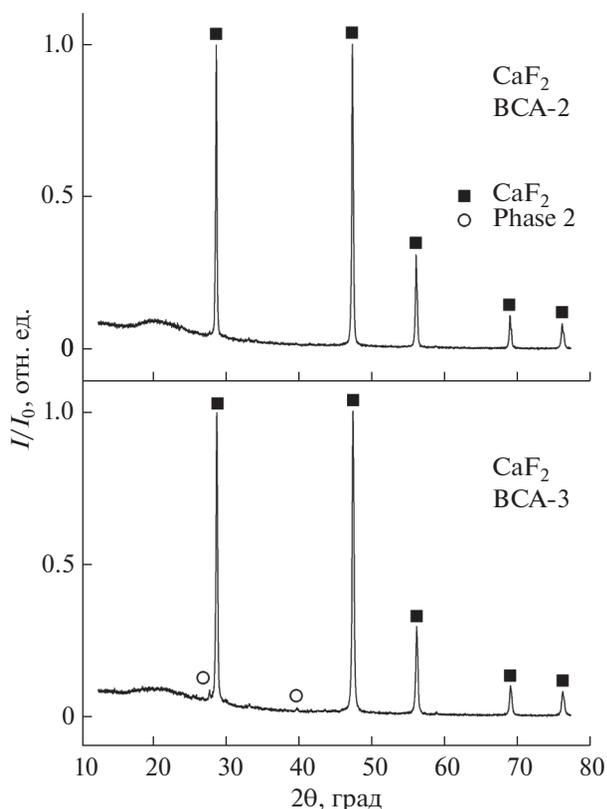


Рис. 2. Рентгенограммы образцов ВСА-2 и ВСА-3. Вторая фаза –  $\text{KNO}_3$ .

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4)$$

где коэффициент  $K$  принят равным 0.9,  $\beta$  – полуширина пика на середине высоты (FWHM),  $\theta$  – угол дифракции,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, равная 1.5406 Å. Размер частиц и морфологию образцов изучали с помощью РЭМ на электронном растровом микроскопе Carl Zeiss NVision 40 (Германия) с микрозондовым анализатором Oxford Instruments XMAX (Великобритания, 80 мм<sup>2</sup>) для рентгеноспектрального микроанализа.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При расходе 3.2 л/мин сразу был получен мутный раствор, при понижении величины расхода помутнение раствора происходило постепенно, уже после реакции в приемной колбе, обычно в течение 15 мин. Осадок промывали методом декантации (на воронке Бюхнера осадок проходил сквозь фильтр “зеленая лента” с порами 3–5 мкм).

Рентгенограммы порошка приведены на рис. 2, микрофотографии – на рис. 3. Обозначение образцов ВСА-1, ВСА-2 и ВСА-3 соответствует режимам расхода реагентов 2.1, 2.6 и 3.2 л/мин.

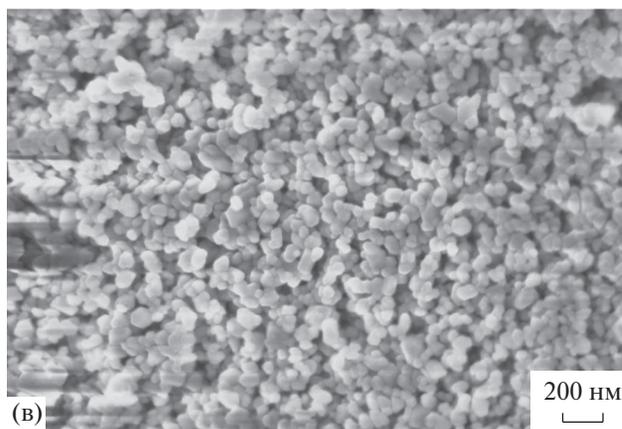
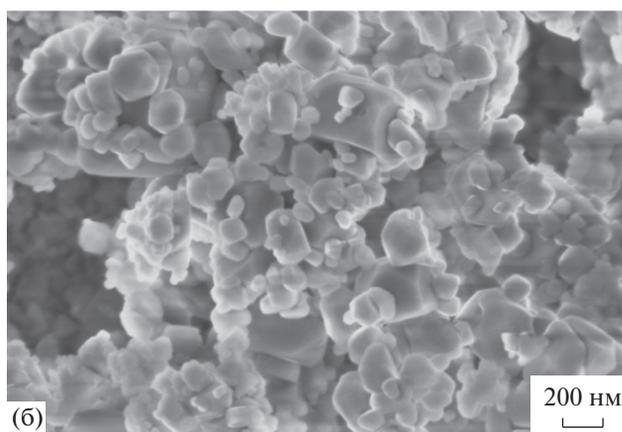
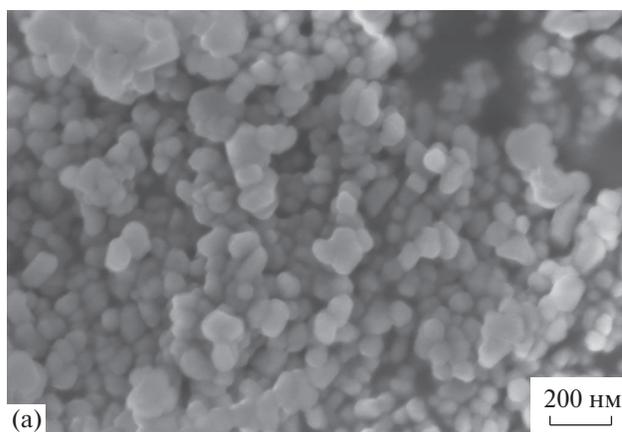


Рис. 3. Микрофотографии порошков  $\text{CaF}_2$ , образцы ВСА-1 (а), ВСА-2 (б), ВСА-3 (в).

По данным РФА (рис. 2), во всех случаях получался фторид кальция. Незначительная примесь нитрата калия связана с недостаточной отмывкой образцов. Параметры решетки образцов  $a = 5.4650(2)$  Å для образца ВСА-2 и  $a = 5.4603(4)$  Å для образца ВСА-3 соответствуют параметру решетки  $\text{CaF}_2$   $a = 5.463$  Å (JCPDS # 35-0816). Средний размер областей когерентного рассеяния  $D$  для образцов ВСА-2 и ВСА-3 составил 46 и 37 нм.

Данные РЭМ (рис. 3) указывают на то, что увеличение скорости подачи реагентов приводит к повышению однородности порошка и некоторому уменьшению размера частиц. Наиболее узкое распределение частиц по размерам наблюдается на микрофотографии образца  $\text{CaF}_2$  ВСА-3 (рис. 3в). Размеры частиц составляют 40–80 нм. В образце  $\text{CaF}_2$  ВСА-2 (рис. 3б) наблюдается бимодальное распределение частиц, размеры “мелкой” фракции составляют 60–120 нм, более крупные частицы имеют размеры около 400–600 нм. Сопоставляя эту картину с расчетом ОКР, можно сделать вывод, что частицы, особенно крупные, являются агломератами. Размеры частиц образца  $\text{CaF}_2$  ВСА-1, определенные по микрофотографии (рис. 3а), составляют 40–120 нм.

Заметим, что частицы флюорита, полученные в результате синтезов, лишены огранки. Это относится не только к крупным и средним агломератам, но и к наночастицам, размеры которых соответствуют рассчитанной величине ОКР, равной ~40 нм (рис. 3).

Отсутствие огранки при низкой температуре синтеза — это признак процессов, далеких от равновесия, а именно — признак неклассического механизма роста кристаллов путем агломерации наночастиц [51].

Заметим, что в системе  $\text{KF}-\text{CaF}_2$  отмечено образование конгруэнтно-плавящегося соединения  $\text{KCaF}_3$  [52, 53]. Однако в наших экспериментах образование такой фазы не зафиксировано, как и в многочисленных экспериментах других исследователей по низкотемпературным синтезам флюорита с использованием фторида калия в качестве фторирующего агента [16–20]. Возможно, это соединение устойчиво только в некотором температурном интервале аналогично фазе  $\text{NaLaF}_4$  [54].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, использование микрореактора позволило получить порошки фторида кальция со средним размером областей когерентного рассеяния ~40 нм. Увеличение скорости расхода реагентов препятствует образованию агломератов и способствует улучшению гранулометрической однородности порошка.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа частично выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 0097-2019-0017), а также частично поддержана грантом РФФИ 18-29-12050-МК. Исследования проводили на оборудовании ЦКП ИОФ РАН и ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юшкин Н.П., Волкова Н.В., Маркова Г.А. Оптический флюорит. М.: Наука, 1983. 134 с.
2. Grayson J.F. // *Micropaleontology*. 1956. V. 2. № 1. P. 71.  
<https://doi.org/10.2307/1484493>
3. Щербань И.П. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 178. № 1. С. 209.
4. Fedorov P.P., Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V. // *J. Fluorine Chem.* 2011. V. 132. № 12. P. 1012.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2011.06.025>
5. Wang F., Fan X., Pi D., Wang M. // *Solid State Commun.* 2005. V. 133. P. 775.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2005.01.014>
6. Labeguerie J., Gredin P., Mortier M.A. et al. // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2006. V. 632. P. 1538.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.200600074>
7. Feldmann C., Roming M., Trampert K. // *Small*. 2006. V. 2. P. 1248.  
<https://doi.org/10.1002/smll.200600140>
8. Wang G., Peng Q., Li Y. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 14200.
9. Zhang C., Li C., Peng C. et al. // *Chem. Eur. J.* 2010. V. 16. P. 5672.
10. Hou S., Zou Y., Yu X. et al. // *CrystEngComm*. 2011. V. 13. P. 835.  
<https://doi.org/10.1039/C0CE00396D>
11. Kuznetsov S.V., Nizamutdinov A.S., Mayakova M.N. et al. // *J. Fluor. Chem.* 2019. V. 222–223. P. 46.  
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.04.010>
12. Александров А.А., Маякова М.Н., Воронов В.В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2020. Т. 22. № 1. С. 3. [Alexandrov A.A., Mayakova M.N., Voronov V.V. et al. // *Condensed Matter and Interphases*. 2020. V. 22. P. 3.  
<https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2524>]
13. Кузнецов С.В., Александров А.А., Федоров П.П. // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 6.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X21060075>
14. Bensalah A., Mortier M., Patriarche G. et al. // *J. Solid State Chem.* 2006. V. 179. P. 2621.
15. Sarthou J., Aballea P., Patriarche G. et al. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2016. V. 99. № 6. P. 1992.
16. Li W., Huang H., Mei B. et al. // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 11. P. 19530.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.003>
17. Liu Z., Jia M., Yi G. et al. // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 646. P. 760.
18. Wan Z., Li W., Mei B. et al. // *J. Lumin.* 2020. V. 223. P. 117188.
19. Yang Yu, Li W., Mei B. et al. // *J. Lumin.* 2019. V. 213. P. 504.
20. Zhou Z., Li W., Song J. et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. P. 2446.
21. Кузнецов С.В., Яроцкая И.В., Федоров П.П. и др. // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 3. С. 364.

- [Kouznetsov S.V., Yarotskya I.V., Fedorov P.P. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2007. V. 52. P. 315. <https://doi.org/10.1134/S0036023607030035>]
22. Федоров П.П., Кузнецов С.В., Маякова М.Н. и др. // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 10. С. 1604. [Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Mayakova M.N. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 10. P. 1525. <https://doi.org/10.1134/S003602361110007X>]
  23. Pandurangappa, Lakshminarappa B.N., Nagabhushana B.M. // J. Alloys Compd. 2010. V. 489. № 3. P. 592.
  24. Федоров П.П., Маякова М.Н., Кузнецов С.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 11. С. 1529. [Fedorov P.P., Mayakova M.N., Kuznetsov S.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 11. P. 1472.] <https://doi.org/10.7868/S0044457X16110052>
  25. Fedorov P.P., Mayakova M.N., Alexandrov A.A. et al. // Inorganics. 2018. V. 6. № 2. P. 38. <https://doi.org/10.3390/inorganics6020038>
  26. Fedorov P.P., Alexandrov A.A. // J. Fluorine Chem. 2019. V. 227. P. 109374. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374>
  27. Пройдакова В.Ю., Александров А.А., Воронов В.В., Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 6. С. 764. [Proydakova V.Yu., Alexandrov A.A., Voronov V.V., Fedorov P.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 834. <https://doi.org/10.1134/S0036023620060169> <https://doi.org/10.31857/S0044457X20060161>]
  28. Глазунова Т.Ю., Болталин А.И., Федоров П.П. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 7. С. 1061. [Glazunova T.Yu., Boltalin A.I., Fedorov P.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. № 7. P. 983. <https://doi.org/10.1134/S0036023606070011>]
  29. Гликин А.Э. Полиминерально-метасоматический кристаллогенез. СПб.: Нева, 2004. 318 с.
  30. Вильке К.-Т. Выращивание кристаллов. Л.: Недра, 1977. 600 с.
  31. Мелихов И.В., Комаров В.Ф., Козел Ю.А. // Коллоид. журн. 1988. Т. 50. № 4. С. 690.
  32. Mao Y., Zhang F., Wong S.S. // Adv. Mater. 2006. V. 18. P. 1895.
  33. Wang L., Wang B., Wang X., Liu W. // Tribology Inter. 2007. V. 40. P. 1179.
  34. Zhang X., Quan Z., Yang J. et al. // Nanotechnology. 2008. V. 19. Art. 075603.
  35. Mashiach R., Weissman H., Avram L. et al. // Nature Comm. 2021. V. 12. P. 229. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-20512-6>
  36. Demkiv T., Chylil M., Vistovskyy V. et al. // J. Lumin. 2017. V. 190. P. 10.
  37. Vistovskyy V.V., Zhyshkovych A.V., Halyatkin O.O. et al. // J. Appl. Phys. 2014. V. 116. Art. 054308. <https://doi.org/10.1063/1.4892112>
  38. Kuznetsov S., Ermakova Yu., Voronov V. et al. // J. Math. Chem. C. 2018. V. 6. № 3. P. 598. <https://doi.org/10.1039/c7tc04913g>
  39. Proskurina O.V., Abiev R.S., Danilovich D.P. et al. // Chem. Eng. Process: Process Int. 2019. V. 143. P. 107598. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2019.107598>
  40. Здравков А.В., Кудряшова Ю.С., Абиев Р.Ш. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 9. С. 1422. <https://doi.org/10.31857/S0044460X20090140>
  41. Здравков А.В., Кудряшова Ю.С., Уголков В.Л., Абиев Р.Ш. // Физика и химия стекла. 2020. Т. 46. № 4. С. 427.
  42. Албади Я., Сироткин А.А., Семенов В.Г. и др. // Изв. АН. Сер. химическая. 2020. № 7. С. 1290.
  43. Proskurina O.V., Sivtsov E.V., Enikeeva M.O. et al. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2019. V. 10. № 2. P. 206. <https://doi.org/10.17586/222080542019102206214>
  44. Bałdyga J., Bourne J.R. Encyclopedia of Fluid Mechanics / Ed. Chermisinoff N.P. Houston: Gulf Publishing Company, 1986. V. 1. 145 p.
  45. Bałdyga J., Bourne J.R. Turbulent Mixing and Chemical Reactions. Chichester: Wiley, 1999.
  46. Ghanem A., Lemend T., Della Valle D., Peerhossaini H. // Chem. Eng. Res. & Des. 2014. V. 92. P. 205.
  47. Абиев Р.Ш. // Теор. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 6. С. 668. <https://doi.org/10.31857/S0040357120060019>
  48. Falk L., Commenge J.-M. // Chem. Eng. Sci. 2010. V. 65. P. 405.
  49. Абиев Р.Ш. Микрореактор с закрученными потоками растворов реагентов. Пат. РФ № 2736287. // Б.И. 32. 2020. Заявка № 2019135251.01.11.2019.
  50. Abiev R.Sh., Sirotkin A.A. // Fluids. 2020. V. 5. № 4. P. 179. <https://doi.org/10.3390/fluids5040179>
  51. Федоров П.П., Осико В.В. // Докл. АН. 2019. Т. 488. № 3. С. 253. [Fedorov P.P., Osiko V.V. // Dokl. Phys. 2019. V. 64. P. 353. <https://doi.org/10.1134/S1028335819090076> <https://doi.org/10.31857/S0869-56524883253-255>]
  52. Thoma R.E. Advances in Molten Salt Chemistry / Eds. Braunstein J., Mamantov G., Smith G.P. N.Y.–London: Plenum Press, 1975. V. 3. P. 275.
  53. Ludekens W.L.W., Welch A.J.E. // Acta Crystallogr. 1952. V. 5. P. 841.
  54. Kuznetsov S.V., Ovsyannikova A.A., Tupitsyna E.A. et al. // J. Fluor. Chem. 2014. V. 161. P. 95. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.02.011>