



УДК 544.556.1

ИМПУЛЬСНЫЙ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА

КОЧКОРОВ Б. Ш., ПОНОМАРЕВ Д. В.

Томский политехнический университет, Томск,

Россия, E-mail: kochkorov_b@mail.ru

PULS PLASMA CHEMICAL SYNTHESIS OF NANOSIZED TITANIUM DIOXIDE

Kochkorov B. SH., Ponomarev D. V.

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, E-mail: kochkorov_b@mail.ru

Аннотация

В работе исследовались режимы синтеза наноразмерного диоксида титана плазмохимическим методом. Эксперимент был проведен на базе импульсного электронного ускорителя ТЭУ-500. Результаты исследования показали, что размер частиц составляет от 90 до 200 нм и зависит от режима синтеза. Структура синтезированного диоксида титана (рутил и анатаз) в зависимости от концентрации тетрахлорида титана меняется в разных соотношениях.

Введение

Диоксид титана является одним из важнейших неорганических материалов. Он используется как белый пигмент. Область применения диоксида титана очень велика. Наноразмерный порошок диоксида титана используется как пигмент в лакокрасочной промышленности, в производстве пластика, бумаги и в области косметики, в пищевой и фармацевтической промышленности, а также в производстве различных печатных красок, фотоактивные солнечные элементы, фотокатализатор, в очищении окружающей среды и другие сферы применения. Это связано с тем, что он имеет высокий показатель преломления ($>2,5$), высокую фотокаталитическую активность, высокое сопротивление химическим воздействиям и термически стабилен.

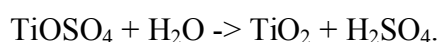
Известно, что диоксид титана - это материал с несколькими кристаллическими формами, четыре из которых найдены в природе: рутил, анатаз, брукит и $TiO_2(B)$. Предпочтение отдается рутильной форме диоксида титана по причине лучшего рассеивания и большей стабильности и долговечности по сравнению с остальными пигментами, а также рутил имеет наиболее термодинамическую стабильную фазу TiO_2 , сохраняющая свою структуру вплоть до температуры плавления. Нанодисперсный кристаллический диоксид титана со структурой типа рутил используется в качестве пигмента в лакокрасочной промышленности. Нанокристаллический анатаз широко используется как фотокатализатор и в солнечных элементах.

Теоретическая часть

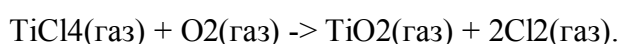
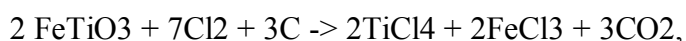


Пигменты диоксида титана производятся по двум технологическим схемам: сульфатный и хлорный способы. Обе, анатазная и рутильная формы, могут быть произведены любым из способов.

В сульфатном способе руда, содержащая титан, растворяется в серной кислоте, образуя растворы сульфатов титана, железа и других металлов. Затем, в результате ряда химических реакций, включающих в себя химическое восстановление, очистку, осаждение, промывание и кальцинацию, образовывается базовый диоксид титана с необходимым размером частиц. Из [1] кристаллическое строение (анатазная или рутильная форма) контролируется в процессе ядрообразования и кальцинации, что видно из следующих формул



Хлорный способ стал доминирующим по причине возможности получения высококачественного пигмента с низким уровнем отходов. Этот способ включает в себя высокотемпературные фазовые реакции. Титаносодержащая руда вступает в реакцию с хлорным газом при пониженном давлении, в результате чего образуется тетрахлорид титана TiCl_4 и примеси хлоридов металлов, которые затем удаляются. Высокочистый тетрахлорид титана (TiCl_4) подвергается окислению под действием высокой температуры для получения диоксида титана с великолепной яркостью. Это реакция описывается следующими формулами:



Этап окисления в хлорном способе позволяет лучше контролировать кривую распределения частиц и кристаллическое строение. При этом, как известно, из [2,3] высокая температура процесса синтеза (1400С - 1500 0С) усложняет технологический процесс, что является не недостатком данного способа.

С целью снижения температуры и уменьшения размера частиц порошка в работе [2] выполнены исследования газофазного гидролиза тетрахлорида титана по реакции:

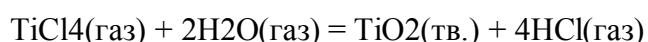


Схема эксперимента представлена на рисунке 1.

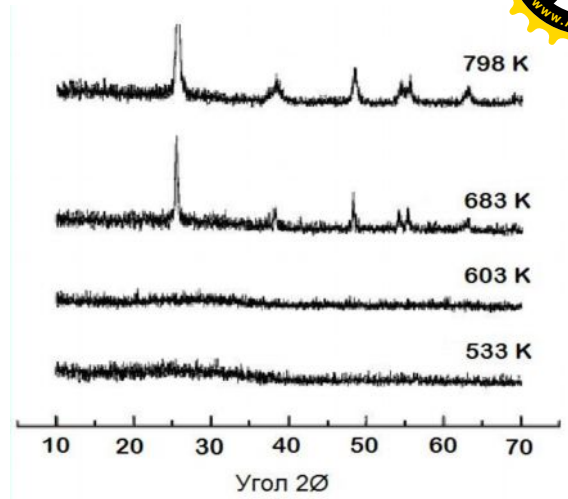
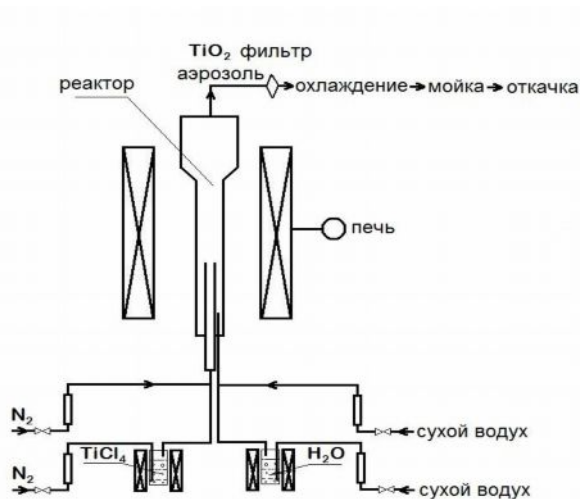


Рис. 1. Схема эксперимент синтеза наноразмерного диоксида титана хлорным методом

Рис. 2. График изменения аморфный TiO2 полученный при рентгенофазоном анализе

На рисунке 2 показано, что при температуре синтеза 2600С - 4000С образуется аморфный TiO₂, а при температуре 4000С - 6000С - кристаллический с решеткой типа анатаз.

Учитывая низкую агломерируемость порошка значения среднего размера частиц, измеренные с помощью просвечивающего электронного микроскопа и по БЭТ, совпадают. Средний размер частиц диоксида титана уменьшается с ростом температуры синтеза с 120 нм (260 0С) до 18 нм (при 525 0С).

Экспериментальная часть

Работа выполнена на импульсном электронном ускорителе ТЭУ-500 описанный в [4]. Основные параметры ускорителя: кинетическая энергия электронов: до 550 кэВ; выведенный ток электронов: 6.5 кА; длительность импульса (на полувысоте): 60 нс; частота следования импульсов: 1-3 имп/с; энергия в импульсе: до 200 Дж. Электронный пучок инжестировался в замкнутый реактор – цилиндр кварцевого из стекла с объемом 6 литра, радиусом 140мм. С помощью которого, наноразмерный диоксид титана синтезировали при инъекции импульсного электронного пучка в газофазную смесь тетрахлорида титана, кислорода и водорода. Для исследований использовали химически чистый тетрахлорид титана, технический кислород и водород. Реактор подогревался до температуры 360 К, для испарения тетрахлорида титана, и перед напуском смеси газов откачивался до давления ~1 Па. Полная конверсия тетрахлорида титана происходила за один импульс электронного пучка. Энергозатраты на конверсию тетрахлорида титана составили 2 кДж/моль. Процесс деструкции тетрахлорида титана в смеси с водородом и кислородом при инъекции импульсного электронного пучка носил взрывной характер. Это вместе с наличием нижнего предела воспламенения (по давлению) реагентной смеси и низкими энергозатратами указывает на цепной разветвленный характер процесса синтеза диоксида титана при конверсии TiCl₄ в смеси с кислородом и водородом. В реакции окисления водорода образуются радикалы ОН и молекулы воды, при взаимодействии которых с тетрахлоридом титана происходит синтез диоксида титана.

Результаты эксперимента

В результате проведенных исследований были получены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) слайды. На рисунке 3 представлена микрофотография порошка (а) и распределение частиц (б) по геометрическому размеру на основании выборки 500 измерений.

Выполненные исследования показали, что размер частиц составляет от 90 до 200 нм, а также выявлена ее зависимость от режима синтеза. Снижение среднечислового размера частиц до 30-40 нм связано с уменьшением концентрации $TiCl_4$ в исходной смеси и добавлением буферного газа. Все это указывает на объемный характер процесса синтеза, который не противоречит результатам полученные в работе [5]. При этом важно отметить, что синтезированные частицы не имели внутренних полостей при проведении исследовании.

Как известно форма и структура наноразмерных частиц синтезированного диоксида титана также зависит от условий синтеза как это описано в работе [6]. При низкой концентрации тетрахлорида титана в исходной реакгентной смеси частицы TiO_2 имеет шестигранное ядро с характерной столбчатой оболочкой (рис. 4, а). При увеличении концентрации тетрахлорида титана в исходной смеси наиболее характерная форма частиц TiO_2 – круглая, их поверхность покрыта более мелкими круглыми частицами (рис. 4, б). Дальнейшее увеличение содержания $TiCl_4$ в исходной смеси ведет к образованию частиц с шестигранной и кубической огранкой и чистой поверхностью (рис. 4, в).

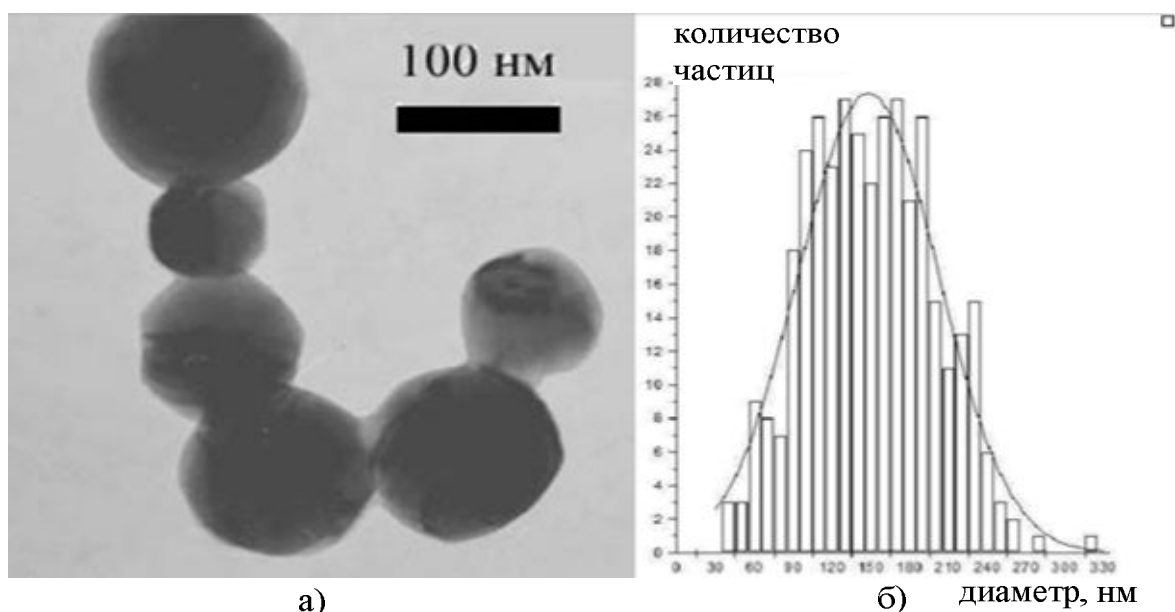


Рис. 3. Фотография, полученная на ПЭМ (а) и гистограмма распределения (б) по размеру частиц синтезированного нанодисперсного диоксида титана. Исходная смесь в ммоль: $H_2 + O_2 + TiCl_4$ (50:25:10), среднечисловой размер частиц 148 нм

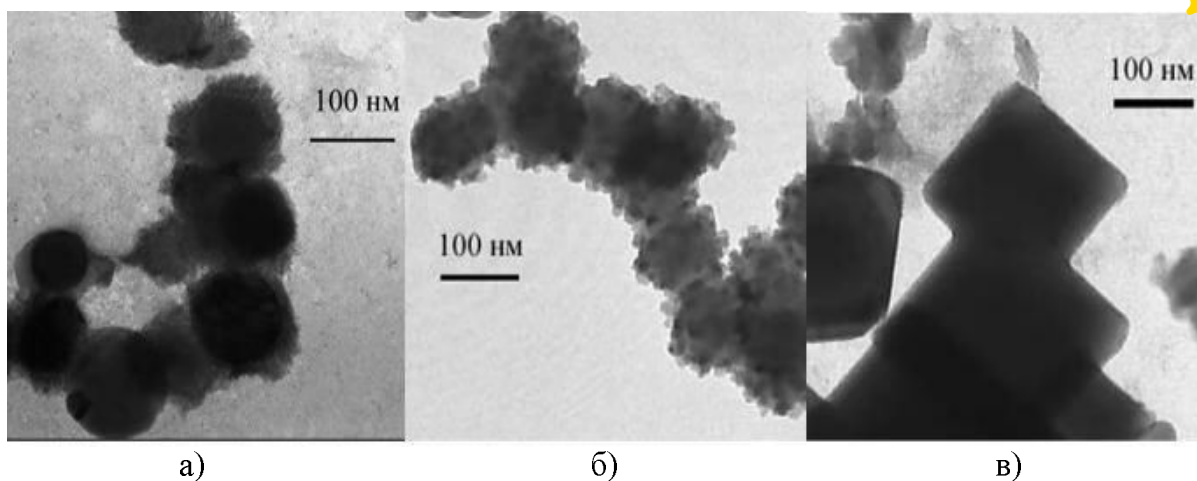


Рис. 4. Фотография частиц синтезированного диоксида титана при разной концентрации тетрахлорида титана в исходной смеси, ммоль: а) 5, б) 10, в) 15

Заключение

В работе было синтезировано наноразмерный диоксид титана из тетрахлорида титана $TiCl_4$ плазмохимическим методом. В неравновесном плазмохимическом процессе, инициируемом импульсным электронным пучком, из газофазной смеси кислорода, водорода и $TiCl_4$ получен кристаллический нанодисперсный TiO_2 . Изменение состава исходной смеси позволяет изменять кристаллическую структуру, форму и размер частиц синтезированного TiO_2 . Отличительной особенностью разработанного метода является значительное снижение температуры синтеза частиц с кристаллической структурой (рутил и анатаз), что обусловлено, по-видимому, неравновесным характером протекающих процессов.

Список использованной литературы:

1. Диоксид титана: производство хлорное или сульфатное? [Электронный ресурс]. - 2008. - Режим доступа: // <http://www.protitan.narod.ru> .- Загл. с экрана.
2. Bin Xia, Weibin Li, Bin Zhang, Youchang Xie Low temperature vapor-phase preparation of TiO_2 nanopowders // J. of Materials Science, 1999, v. 34, p. 3505 – 3511
3. Hee Dong Jang, Seong-Kil Kim and Seung-Jin Kim Effect of particle size and phase composition of titanium dioxide nanoparticles on the photocatalytic properties // Journal of Nanoparticle Research 3: 141–147, 2001. (full paper)
4. Ремнев Г. Е., Фурман Э. Г., Пушкарев А. И и др. Импульсный сильноточный ускоритель с согласующим трансформатором.// Приборы и техника эксперимента. – 2004. – № 3. – с.130-134.
5. Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И., Пономарев Д.В. Газо-фазный цепной метод синтеза нано-дисперсных оксидов кремния и титана // Международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации" – Иваново. – 2004. – С. 53
6. Ремнев Г.Е., Пушкарев А.И., Пономарев Д.В. Влияние режима плазмохимического синтеза на размер и кристаллическую структуру нанодисперсных оксидов TiO_2 и $Ti-Si-Ox$ // Материалы III Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». – Томск: Изд-во ТПУ. – 2004. – с. 36-37.

