

**В.З. Пойлов, С.А. Онорин, С.А. Лобанов,
А.Л. Казанцев, С.А. Смирнов, К.Ф. Исламов**

Пермский государственный технический университет

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ТЕРМОГИДРОЛИЗА

Разработан новый способ синтеза ультра- и нанодисперсного TiO_2 путем термогидролиза, протекающего при сжигании органо-минеральных сред при низких температурах. Процесс термогидролиза основан на эффекте объемного горения органо-минеральных растворов при их распылении и последующем воспламенении образующихся микрокапель тумана в присутствии открытого источника огня. Малые размеры микрокапель, имеющих большую поверхность раздела фаз, обеспечивают высокую скорость процесса термогидролиза и, следовательно, большую полноту протекания процесса в условиях малых значений времени пребывания в реакторе. При этом изменением дисперсности капель исходного органо-минерального раствора можно регулировать размер образующихся частиц TiO_2 . Кроме того, с помощью изменения температуры объемного горения и условий активного выделения газообразных продуктов термического разложения из образующихся частиц TiO_2 можно управлять пористостью синтезируемых материалов.

Введение. Вещества, частицы которого являются наноразмерными, могут проявлять квантовые эффекты, при которых физические и химические свойства сильно зависят от размера частицы. Таким веществам уделяется особое внимание, а на изучение методов получения расходуется огромное количество времени и средств. Не является исключением и диоксид титана TiO_2 .

Существует большое количество методов [1–4] получения нанодисперсного порошка TiO_2 . Одним из перспективных методов является способ химического парофазного осаждения (CVD-метод) [2]. Так, по методу CVD в работе [3] в качестве исходного вещества использовали тетрахлорид титана ($TiCl_4$), окисляя его кислородом, а в работе [4] применяли гидролиз $TiCl_4$. Общим в данных работах было то, что исходное вещество сначала испаряли, а затем в нагретом реакторе прово-

дили синтез TiO_2 . Данные технологии по сравнению с плазменной и механохимической технологиями имеют меньшие энергозатраты и достаточно высокопроизводительны.

В настоящей работе исследовалась возможность получения наноразмерных частиц диоксида титана новым методом термогидролиза раствора $TiCl_4$ в органическом растворителе при его распылении на открытое пламя, не подводя дополнительного тепла к реактору. Данный вариант технологии обладает достоинствами метода CVD и характеризуется меньшими энергозатратами.

Экспериментальная часть. Для получения ультрадисперсного порошка TiO_2 использовали раствор $TiCl_4$ с концентрацией 2,2 моль/л, к которому добавляли необходимый объем органического растворителя. Схема используемой при проведении экспериментов установки представлена на рис. 1. Узел приготовления органо-минерального раствора включает в себя емкость, из которой за счет давления, создаваемого компрессором, исходный раствор подается для распыления на форсунку. Для увеличения степени диспергирования раствора он предварительно смешивается с воздухом для создания воздушно-жидкостной смеси, поступающей непосредственно на форсунку-

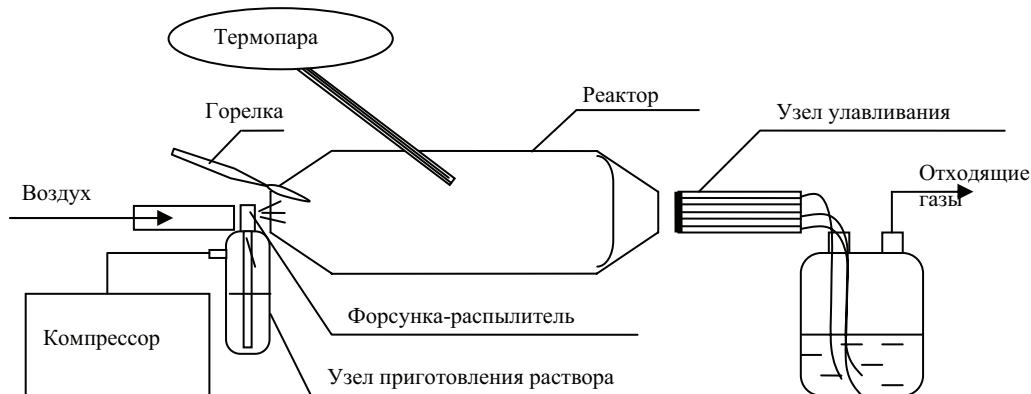


Рис. 1. Схема установки

распылитель. Распыление раствора производится в объем полового цилиндрического реактора из кварца. Воспламенение распыляемого раствора осуществляется за счет пламени водородной горелки, работающей в непрерывном режиме. На вход в реактор подается атмосферный воздух, способствующий полному сгоранию органического растворителя и направленному газовому потоку. Температура в реакторе фиксируется с помощью термопары. Газообразные и твердые продукты тер-

могидролиза поступают из реактора в узел улавливания и консервации частиц диоксида титана. Узел состоит из стеклотканевого фильтра, улавливающего твердую фазу, и емкости со щелочным раствором для абсорбции кислых газов – побочных продуктов процесса.

Размер и форму полученных частиц продукта определяли на сканирующем электронном микроскопе S-3400N фирмы Hitachi (Япония), с приставкой для рентгеноспектрального анализа фирмы «Брукер». Одновременно со съемкой проводили количественный рентгеноспектральный анализ образцов для определения их химического состава. Фазовый состав получаемого продукта определяли с помощью рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 фирмы Shimadzu.

Так как дополнительного подвода тепла к реактору не предусматривалось, то температура в реакторе обеспечивалась только за счет тепла, выделяющегося при сгорании спирта. В то же время при использовании в качестве растворителя одного и того же спирта, но с разной концентрацией компонентов в растворе температура будет уменьшаться с увеличением содержания воды в растворе, так как это будет снижать его горючесть. Данные закономерности представлены на рис. 2, а. Отметим, что полностью удалить воду из исходного раствора невозможно, так как она вносится с раствором хлорида титана. Кроме того, в реакторе необходимо поддерживать достаточное содержание паров воды, чтобы обеспечить полноту протекания процесса термогидролиза. Это обеспечивается как испарением воды из исходного раствора, так и образованием паров воды при сгорании органического растворителя.

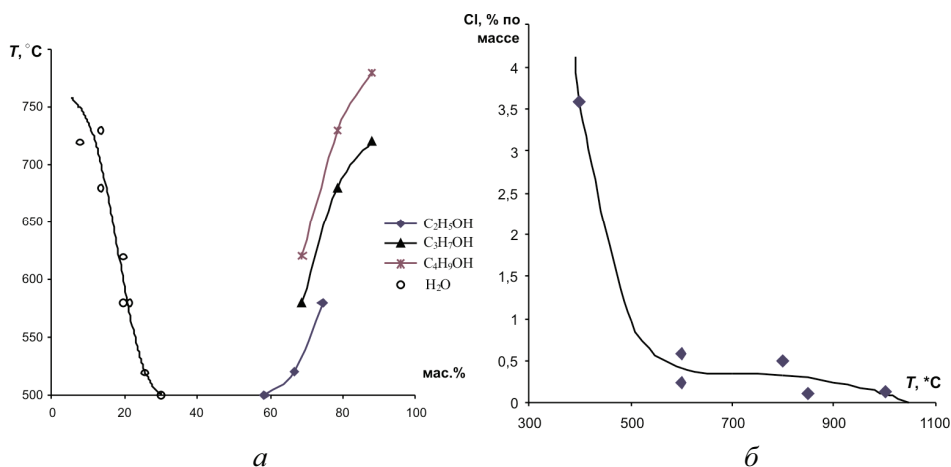


Рис. 2. Зависимость содержания в исходном растворе спирта и воды от температуры проведения процесса термогидролиза (а) и зависимость остаточного хлора в продукте от температуры термогидролиза, % по массе (б)

Как видно, растворы с высокой концентрацией спирта позволяют создать более высокую температуру в реакторе и тем самым добиться большей полноты протекания процесса термогидролиза. Степень превращения $TiCl_4$ в TiO_2 определяли по содержанию остаточного хлора в продукте (рис. 2, б). Как видно на рис. 2, б, в интервале температур выше $600\text{ }^\circ\text{C}$ уже достигаются достаточно низкие значения концентрации хлора в твердой фазе (0,5 % по массе и менее), что свидетельствует о высокой полноте протекания процесса термогидролиза. Рентгенофазовый анализ также подтверждает достаточную полноту процесса гидролиза при данных температурах (рис. 3). Установлено, что твердые фазы содержат смесь рутила и анатаза. Однако это также не исключает присутствие аморфных фаз в продукте, возможно содержащих остаточный хлор. Данные рентгенофазового анализа подтверждаются исследованиями других авторов, свидетельствующих о том, что переход анатазной формы в рутильную происходит при температурах около $700\text{ }^\circ\text{C}$ [5, 6].

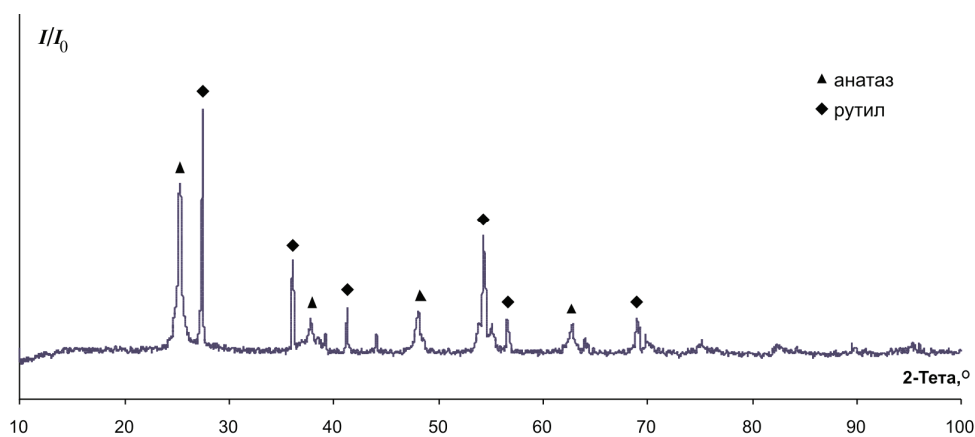


Рис. 3. Рентгенограмма продукта термогидролиза диоксида титана, полученного при температуре $800\text{ }^\circ\text{C}$

Полученные результаты подтверждаются данными термического анализа получаемого продукта (рис. 4). По характеру термогравиметрической кривой можно сделать вывод о том, что процесс гидролиза протекает с достаточной полнотой, так как при нагревании полученного диоксида титана практически не наблюдается потери массы (которая составляет при $500\text{ }^\circ\text{C}$ 1,47 %). Экзотермические эффекты в области температур $500\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$, вероятнее всего, являются следствием процессов перекристаллизации аморфных фаз, а также полиморфного перехо-

да анатаза в рутил. Результаты анализа не противоречат существующим данным [6], где указываются температурные интервалы формирования структуры анатаза 400–480 °С и перехода анатаза в рутил 680–740 °С. Причем этот полиморфный переход протекает в довольно широком диапазоне, в котором лишь экстремум находится в указанном выше интервале. На кривой ДСК (см. рис. 4) этот экстремум несколько смещен в область высоких температур и проявляется при температуре около 860 °С. Это согласуется с данными, приведенными в работе [8], где диоксид титана, полученный с помощью схожего с исследуемым метода парофазного химического осаждения (CVD), имеет модификацию анатаза при температуре синтеза до 1000 °С.

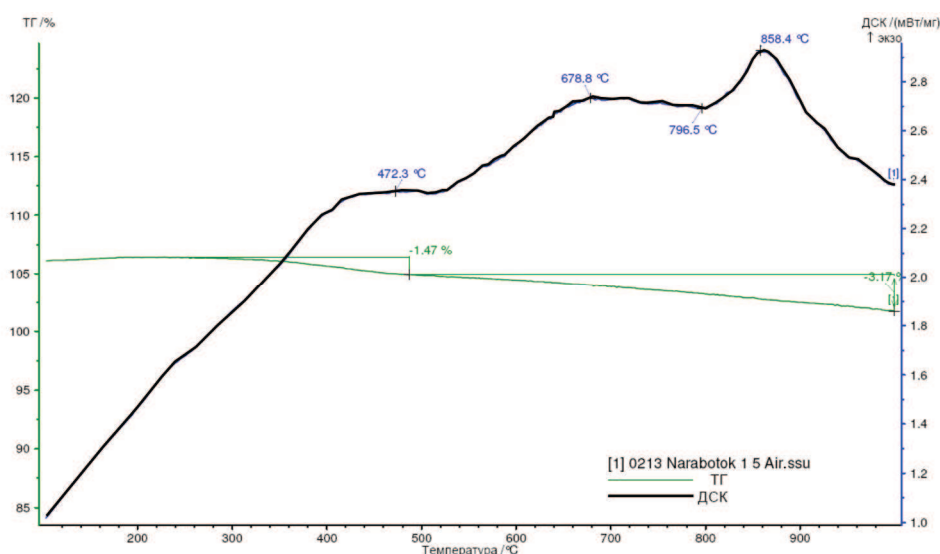


Рис. 4. Термограмма диоксида титана, полученного при температуре 800 °С

Для анализа размера и формы получаемые частицы TiO_2 разделены на две фракции. Размер мелкой фракции составляет менее 200 нм (рис. 5, 6). Крупные частицы имеют преимущественно сферическую форму и представляют собой либо идеальный шар (рис. 6, а), либо сферу с развитой пористой внутренней структурой (рис. 6, б). Возможно, последние образованы за счет выделения газообразных продуктов гидролиза H_2O и HCl из частиц, образовавшихся после испарения жидкой фазы из микрокапель распыляемого раствора TiCl_4 .

Сферы в форме идеального шара, возможно, формировались по аналогичному механизму испарения жидкой фазы из микрокапель исходного раствора. Однако скорость процесса термогидролиза,

по-видимому, была недостаточна для полного завершения процесса гидролиза, и выделение газов из такой промежуточной частицы не происходило.

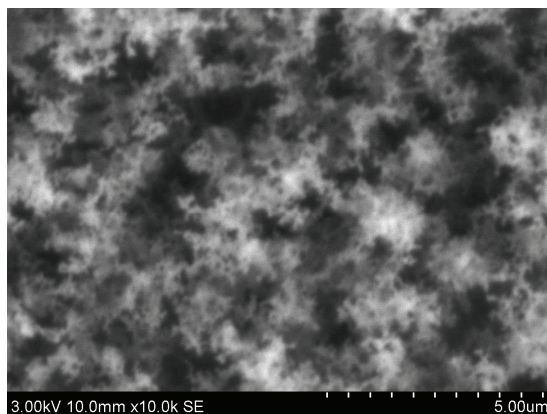


Рис. 5. SEM микрофотография продукта

Принимая во внимание данные исследователей [8, 9], в которых рассматриваются процессы, протекающие при формировании нанодисперсных частиц диоксида титана в парогазовой фазе, можно заключить, что мелкодисперсные агрегаты, образующиеся при высоких температурах (рис. 6, *a*), являются следствием процессов коагуляции и состоят из наноразмерных первичных частиц. Кроме того, в проведенных экспериментах также наблюдалось активное образование твердой фазы на поверхности стенок реактора, где осаждалась наиболее мелкодисперсная фракция. Тем не менее при пониженных температурах наиболее представительной фракцией являлись микроразмерные пористые гранулы, на поверхности которых наблюдался налет из мелких частиц. Таким образом, можно предположить, что наиболее мелкая фракция TiO_2 может быть получена в результате гетерогенного процесса, при котором формирование частиц происходит непосредственно из газовой фазы, а не в результате «микровзрыва» более крупной частицы полупродукта гидролиза.

Форма и размер частиц, полученных в проведенных экспериментах, определялись, прежде всего, температурой процесса при условии достаточного времени пребывания частиц в реакторе. Наименьшее количество крупных частиц и наибольшее количество мелкой фракции наблюдалось при использовании бутанола-1, который обеспечивал высокие температуры проведения процесса. Так, в эксперименте с максимальным соотношением $V(\text{бутанола-1})/V(\text{р-ра } TiCl_4)$ крупная фракция

не образовывалась, осадок полностью состоял из агломератов тонкодисперсных частиц, покрывающих всю поверхность реактора в виде «кораллов» (см. рис. 6). Размер отдельных частиц при этом был минимальный и не превышал 200 нм.

При меньших соотношениях $V(\text{бутанола-1})/V(\text{р-ра TiCl}_4)$ и, как следствие, меньших температурах наблюдалось появление крупной фракции наряду с мелкой, которая представляла собой агрегаты частиц до 100 мкм, полностью покрытые налетом частиц мелкой фракции.

В экспериментах с остальными спиртами фиксировались меньшие температуры, и наличие крупной фракции наблюдалось в каждом случае.

Механизм образования частиц TiO_2 при термогидролизе тетрахлорида титана показан на рис. 6.

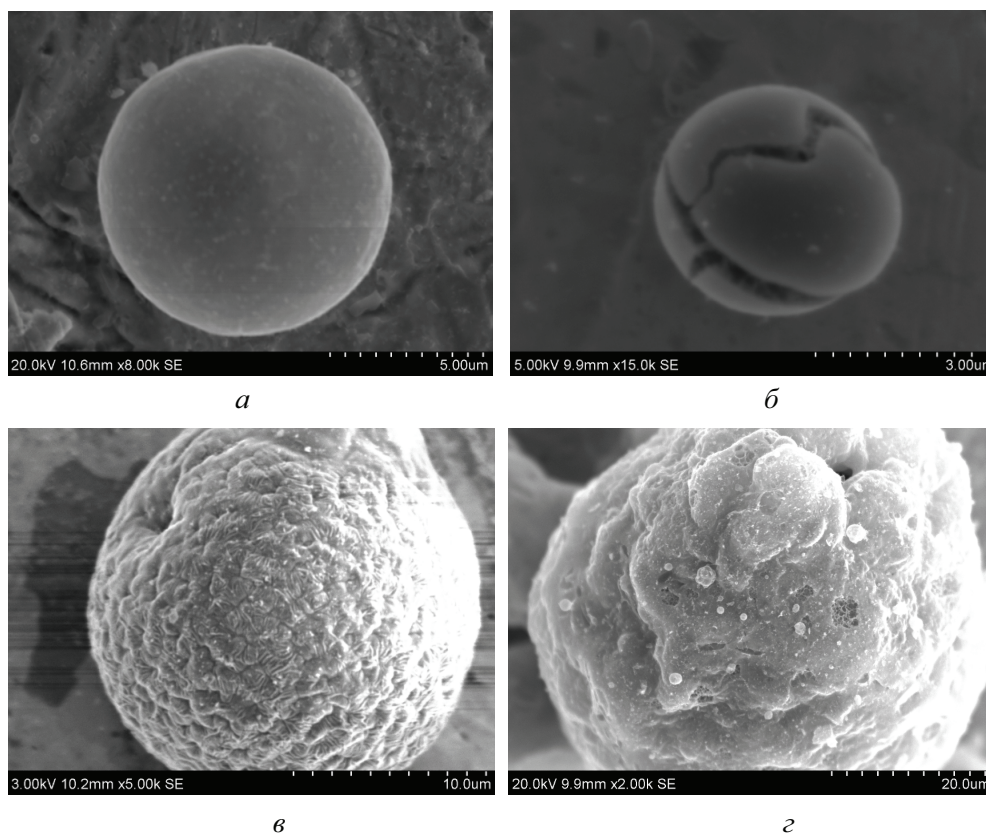


Рис. 6. SEM микрофотографии частиц TiO_2

При термогидролизе могут образовываться сферические частицы с заключенными внутри молекулами воды и HCl (см. рис. 6, а). При высокой скорости выделения воды и HCl из частиц они могут

раскалываться на отдельные фрагменты сферической оболочки (рис. 6, б). Такой процесс носит характер взрыва частиц в трехмерном пространстве.

При малой скорости удаления молекул воды и HCl образуются сферические частицы с пористой коркой (см. рис. 6, в), через поры которой происходит удаление газообразных продуктов термогидролиза и молекул воды. При этом стенка частицы остается неразрушенной, она представляет собой армированную проницаемую оболочку. На поверхности оболочки видно множество доменов, сформированных из волокон, ориентированных по-разному в различных доменах. Между волокнами существуют пустоты, которые по размерам меньше, чем пустоты между доменами. Эти пустоты служат каналами (транспортными порами) для отвода продуктов термогидролиза. Следует отметить, что ажурные армированные стенки наблюдаются не только у микрочастиц, но и у крупных макрочастиц диаметром порядка 45–50 мкм (рис. 6, г).

Для изучаемых условий процесс термогидролиза органоминеральных растворов тетрахлорида титана с образованием тонкодисперсных частиц диоксида титана можно представить в виде следующих стадий:

1. Испарение воды и спирта с поверхности распыленных микрокапель органического раствора с одновременно протекающим процессом гидролиза тетрахлорида титана в микрокаплях и сгоранием паров спирта. На этой стадии спирт способствует снижению вязкости распыляемого раствора, снижению размеров микрокапель, ускорению процесса испарения воды и повышению градиента температур в пространстве, окружающем микрокапли, увеличению скорости теплообмена.

2. Образование из микрокапель твердых сферических частиц частично гидролизованного тетрахлорида титана. Размер твердых сферических частиц зависит от размера микрокапель. При коалесценции микрокапель образуются крупные сферические частицы, а из диспергированных капель образуются наночастицы частично гидролизованного тетрахлорида титана.

3. Протекание термогидролиза внутри твердых сферических наночастиц, удаление из частиц паров воды и хлористого водорода и формирование в сферических частицах частично гидролизованного тетрахлорида титана транспортных каналов, пустот, полостей. Скорость термогидролиза возрастает с повышением температуры, снижением размера микро- и наночастиц.

4. Разрыв внешней сферы твердых частиц на отдельные фрагменты. Скорость этого процесса определяется величиной температурного градиента, остаточным содержанием в частицах воды и HCl , размером частиц. При высоких температурах возможно ступенчатое разрушение фрагментов на все более мелкие составляющие наночастицы. Конечной формой получаемых самых мелких наночастиц являются сферические частицы. При меньших температурах фрагменты могут расщепляться не полностью и форма получаемых частиц может быть в виде тора, причудливых снежинок, осколков и т.д.

5. Образование вторичных частиц (агломератов) за счет столкновений первичных частиц со стенками реактора, друг с другом. Интенсивность этого процесса зависит от условий организации потоков в реакторе и интенсивности первичных процессов формирования частиц.

Выводы:

1. Разработан новый способ и установка синтеза ультра- и нанодисперсных оксидов металлов путем термогидролиза, протекающего при сжигании органо-минеральных сред при низких температурах. Процесс термогидролиза основан на эффекте объемного горения органо-минеральных растворов при их распылении и последующем воспламенении образующихся микрокапель тумана в присутствии открытого источника огня.

2. Экспериментально доказано, что изменением состава, температуры и дисперсности капель исходного органо-минерального раствора можно регулировать размер, пористость, химический и фазовый состав образующихся частиц оксидов металлов.

3. Повышение температуры синтеза путем увеличения доли спирта в исходном растворе, снижение размера капель распыляемого органо-минерального раствора тетрахлорида титана приводит к получению порошков продукта с минимальным содержанием остаточного хлора, минимальным размером частиц (менее 100 нм).

4. Выявлено, что для получения диоксида титана в форме анатаза температура синтеза не должна превышать 680 °С.

5. Предложен механизм образования частиц диоксида титана, подтвержденный методами электронной микроскопии, рентгенофазового и термического анализа.

Работа выполнена по госзаказу ГК 02.740.11.0254.

Список литературы

1. Синтез и стабилизация наноразмерного диоксида титана / З.Р. Исмагилов [и др.] // Успехи химии. – 2009. – Т. 78, № 9. – С. 942–955.
2. Effect of reaction temperature on CVD-made TiO₂ primary particle diameter / K. Nakaso [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2003. – № 58. – P. 3327–3335.
3. Production of Nanometer-sized metal oxide particles by gas phase reaction in a free jet. I: Experimental system and results / R.S. Windeler, S.K. Friedlander, K.E. Lehtinen // Aerosol Science and Technology. – 1997. – № 17. – P. 174–190.
4. Low temperature vapor-phase preparation of TiO₂ nanopowders / B. Xia, W. Li, B. Zhang, Y. Xie // Journal Of Material Science. – 1999. – № 34. – P. 3505–3511.
5. Novel core-shell structured mesoporous titania microspheres: Preparation, characterization and excellent photocatalytic activity in phenol abatement / J.H. Xu [et al.] // Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry. – 2008. – № 195. – P. 284–294.
6. Thermal analysis of nanosized TiO₂ prepared by hydrololysis / H. Xie [et al.] // Thermochemica acta. – 2002. – № 381. – P. 45–48.
7. Effect of reaction temperature on CVD-made TiO₂ primary particle diameter / K. Nakaso [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2003. – № 58. – P. 3327–3335.
8. Population balance modeling of flame synthesis of titania nanoparticles / S. Tsantilis [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2002. – № 57. – P. 2139–2156.

Получено 6.12.2010