

УДК 54:057

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЕЛИЧИНЫ ПОДВЕДЕННОЙ ЭНЕРГИИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ Ti–O

© 2022 г. А. А. Сивков<sup>1, 2</sup>, Ю. Н. Вымпина<sup>2, \*</sup>, И. А. Рахматуллин<sup>2</sup>, А. С. Ивашутенко<sup>2</sup>,  
Ю. Л. Шаненкова<sup>2</sup>, А. Насырбаев<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Цзилинский университет, ЧанЧунь, Китай

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования  
“Национальный исследовательский Томский политехнический университет”, Томск, Россия

\*E-mail: ynp2@tpu.ru

Поступила в редакцию 01.06.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 22.06.2022 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований синтеза ультрадисперсного диоксида титана плазмодинамическим методом при изменении подведенной к ускорителю энергии. Показано, что энергия процесса влияет на соотношение массового процентного содержания анатаз/рутил в составе синтезированного продукта. Максимальное содержание анатаза на уровне ~80% достигается при подведенной энергии, равной ~33 кДж.

DOI: 10.31857/S0367676522100209

### ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана (TiO<sub>2</sub>) представляет собой полиморфный полупроводниковый материал, существующий в трех модификациях: анатаз, брукит и рутил [1–3]. Благодаря своей низкой стоимости и нетоксичности наряду с уникальными физическими свойствами, такими как большая ширина запрещенной зоны и высокая диэлектрическая проницаемость, данное химическое соединение активно применяется в качестве фотокатализатора, наполнителя в полимерах, газочувствительного и люминесцентного материала [4–7]. Он также широко используется в пигментной и керамической промышленности [8, 9]. Диоксид титана может быть получен из минералов и солей или алкоксидов титана с помощью различных методов синтеза, включая золь-гель и гидротермальный метод, сульфатный или хлоридный процесс [5, 10–12]. В последние десятилетия особое внимание уделяется физическим методам синтеза диоксида титана [13–15].

Рутил является наиболее стабильной фазой по сравнению с анатазом и брукитом, являющимися метастабильными формами TiO<sub>2</sub> [16]. С точки зрения применения TiO<sub>2</sub> в фотокаталитических приложениях, наиболее предпочтительным является анатазная модификация ввиду более высокой поверхностной энергии и уровня Ферми [17, 18]. Однако в последнее время появилось не-

мало работ, показывающих эффективность использования комбинации модификаций: анатаз/рутил, брукит/рутил, анатаз/брукит [2, 19, 20].

В работе [21] показана принципиальная возможность синтеза дисперсного диоксида титана методом прямого плазмодинамического синтеза. Показано, что полученный продукт содержит две кристаллические модификации диоксида титана: анатаз и рутил. При этом важнейшим фактором, оказывающим влияние на характеристики продукта плазмодинамического синтеза, в частности, фазовый состав, является величина подведенной и выделившейся в ускорительном канале энергии  $W$ . В настоящей работе продемонстрирована влияние величины подведенной к ускорителю энергии на характеристики работы ускорителя и фазовый состав синтезированного продукта.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Плазмодинамический синтез диоксида титана основан на работе импульсного коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) с титановыми электродами. Более подробно его принцип работы описан в [21, 22]. Увеличение подведенной к ускорителю энергии достигалось за счет повышения зарядного напряжения  $U_{зар}$  емкостного накопителя энергии (ЕНЭ) от 2.0 до 3.0 кВ при постоянной емкости  $C = 14.4$  мФ. Соотношение парциальных давлений кислорода и аргона в

камере-реакторе  $p(\text{O}_2)/p(\text{Ar}) = 1 : 1$ . Осциллограммы тока и напряжения записывались цифровыми осциллографами Tektronix TDS2012. Регистрация динамических характеристик плазменного потока в свободном пространстве камеры-реактора осуществлялось с помощью высокоскоростной фоторегистрации процесса при использовании установки Photron FastCAM SA1.1. Качественный рентгенофазовый анализ производился с помощью программной среды Search-Match и базы структурных данных PDF 4+, количественный анализ – с использованием программной среды PowderCell 2.4, работа которой основана на методе Ритвелда. Синтезированный материал исследовался методами растровой электронной микроскопии посредством микроскопа JSM-6700F.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение энергетических характеристик на рис. 1 показывает, что повышение  $U_{\text{зар}}$  от 2.2 до 2.5 кВ и исходной энергии  $W_c$  от 34.85 до 45.0 кДж при близких условиях снаряжения КМПУ, в частности сопоставимых величинах начального сопротивления углеродной перемычки между электродами 680 и 700 Ом соответственно, происходит существенное и закономерное увеличение амплитуды разрядного тока, электропитания  $I_m$  (126.0 и 149.4 кА), максимальной мощности разряда  $P_m$  (124.3 и 162.9 МВт) и полной подведенной энергии  $W$  (26.5 и 35.1 кДж). При этом можно отметить и повышение эффективности передачи энергии из ЕНЭ в нагрузку КМПУ с 76.0 до 78.0%.

По фотограммам анализировалась и оценивалась динамика ударно-волновой структуры. На рис. 1 приведены типичные кривые закона движения  $L(t)$  фронтальной границы струи для двух рассматриваемых случаев с наибольшей  $W = 35.1$  кДж и с наименьшей энергией  $W = 26.5$  кДж. Законы движения аппроксимировались полиномиальными функциями, дифференцирование которых позволяет получить оценочные кривые законов затухания скорости головной ударной волны во времени  $v(t)$ , представленные на этом же графике.

Взаимное расположение кривых показывает более высокие величины скорости перемещения фронта головной ударной волны на всем интервале наблюдения после выхода из ускорительного канала при более высоких значениях подведенной энергии  $W$ . Средние значения начальной скорости  $v_{\text{ср}}$  оценены на интервале времени  $\Delta t \approx 5.0$  мкс и составляют  $\sim 2.8$  и  $\sim 2.4$  км/с соответственно для случаев с большей и меньшей энергией. Однако в соответствии с газодинамическими закономерностями сверхзвуковых течений за срезом ускорительного канала происходит быстрое расширение и увеличение площади гранич-

ной поверхности головной ударной волны, приводящее к быстрому затуханию ее скорости.

В соответствии с известными закономерностями [23], увеличение  $W$  при прочих равных условиях приводит к росту эродированного и вынесенного из ускорительного канала титана  $m$ , основного прекурсора синтеза, как это видно на рис. 2. Зависимость носит явно квадратичный характер и может быть аппроксимирована выражением (1):

$$m = 0.007W^{1.97}. \quad (1)$$

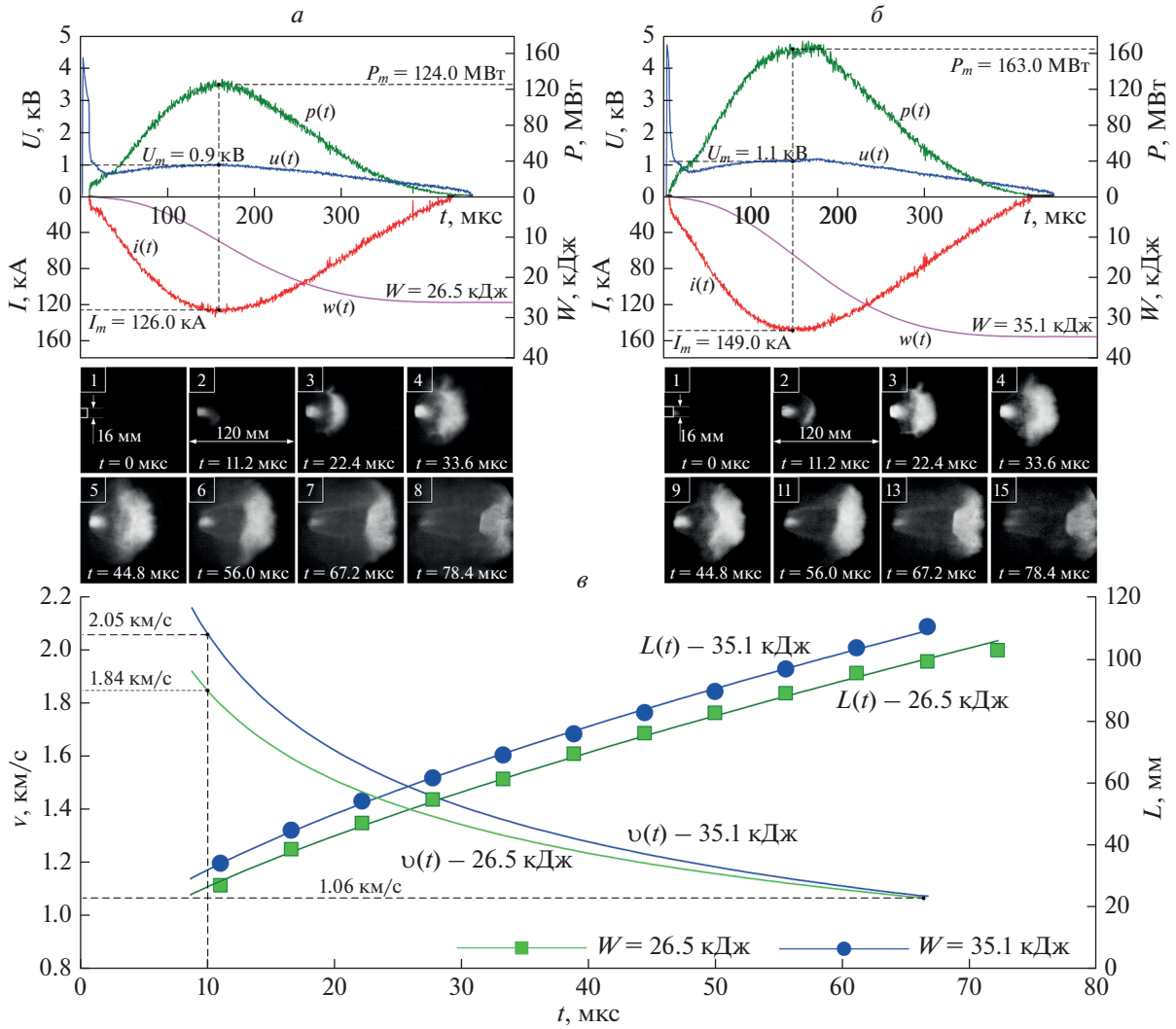
Однако рост массы синтезированного продукта  $m_n$  происходит лишь при увеличении энергии до  $W \approx 27.0$  кДж, достигая величины  $m_n \approx 2.3$  г с последующей стабилизацией или некоторым уменьшением. При этом коэффициент использования металлического титана для синтеза оксидного продукта, который определяется как отношение массы Ti в составе диоксида к  $m$  (2), т.е.:

$$K_{\text{и}} = \left( \left( \frac{M(\text{Ti})}{M(\text{TiO}_2)} \right) m_n \right) / m, \quad (2)$$

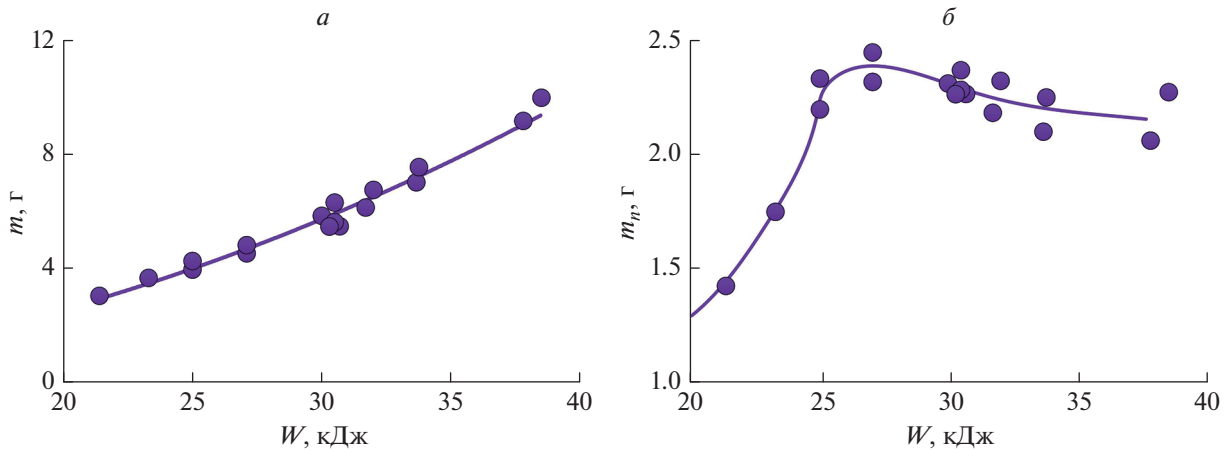
не превышает 30%. Обусловлено это ограничением свободного разлета синтезированного материала стенками камеры-реактора. Успевшие закристаллизоваться частицы синтезированного оксида в последующем осаждаются в виде дисперсного продукта. Не успевшие закристаллизоваться микрокапли долетают до стенки камеры-реактора, осаждаются и затвердевают. Содержание частиц крупной фракции [22] продукта не зависит от величины  $W$  и в среднем составляет  $\sim 13\%$ .

Статистический анализ гранулометрического состава мелкой фракции продуктов, синтезированных при энергиях от 27.5 до 37.7 кДж, не показал существенных различий в законах распределения по размерам. В обоих случаях наибольшее количество частиц имеют размер около  $\sim 80$  нм, что очень близко к данным в работе [21]. Эти результаты косвенно показывают, что увеличение  $m_n$  при прочих равных условиях может быть достигнуто за счет увеличения габаритных размеров (диаметра и длины) камеры-реактора и ее объема.

Материал продуктов исследован методом рентгеновской дифрактометрии, по результатам которого идентифицированы два полиморфа диоксида титана: анатаз  $a\text{TiO}_2$  (тетрагональная сингония, пространственная группа  $I41/amd$  {141}) и рутил  $r\text{TiO}_2$  (тетрагональная сингония, пространственная группа  $P42/mnm$  {136}). Установлено, что величина  $W$  оказывает сильное влияние на фазовый состав продукта [22]. С ростом  $W$  наблюдается увеличение интенсивностей рефлексов  $a\text{TiO}_2$  и снижение рутила  $r\text{TiO}_2$ , при незначительном повышении степени кристалличности про-



**Рис. 1.** Типичные осциллограммы тока  $I(t)$  и напряжения  $U(t)$ , кривые мощности  $P(t)$  и подведенной энергии  $W(t)$ , фотографии гиперзвуковой одноимпульсной плазменной струи, кривые закона движения  $L(t)$  и затухания скорости  $v(t)$  ударного фронта сверхзвуковой плазменной струи после выхода из УК для экспериментов с разным  $W$ : 26.5 (а); 35.1 кДж (б).



**Рис. 2.** Влияние подведенной энергии  $W$  на массу эродированного и вынесенного из ускорительного канала материала  $m$  (а) и синтезированного продукта  $m_p$  (б).

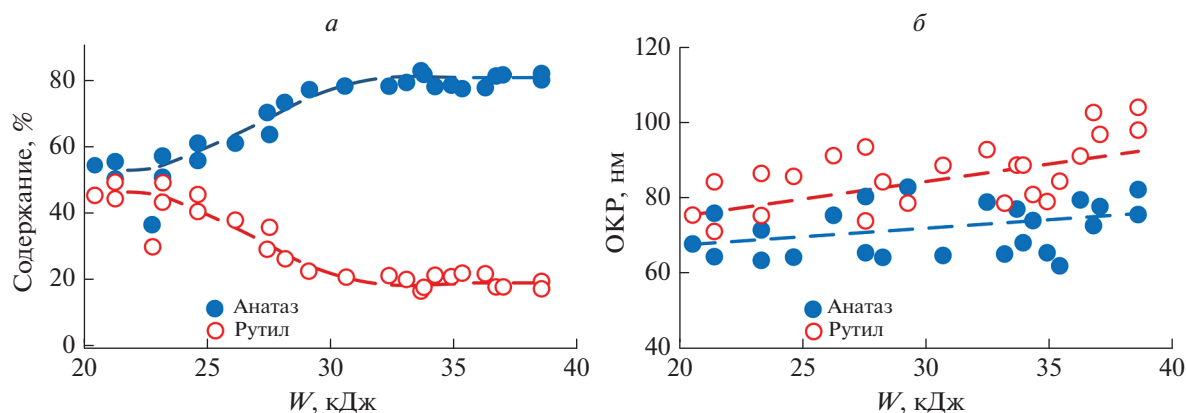


Рис. 3. Влияние  $W$  на  $\omega(\text{aTiO}_2)$ ,  $\omega(\text{rTiO}_2)$  и размеры ОКР частиц мелкой фракции.

дукта в целом в диапазоне 97.0–98.0%. Соответствующий этому характер изменения расчетных значений массового процентного содержания анатаза  $\omega(\text{aTiO}_2)$  и рутила  $\omega(\text{rTiO}_2)$  в зависимости от  $W$  показан на рис. 3.

Максимальное  $\omega(\text{aTiO}_2) \approx 80\%$  и минимальное  $\omega(\text{rTiO}_2) \approx 20\%$  достигаются при  $W \approx 33$  кДж. Установленный характер влияния  $W$  обусловлен повышением скорости плазменного течения и площади поверхности фронта головной ударной волны, с которой смывается большее количество микро- и нанокпель синтезированного материала.

В свободном разлете они кристаллизуются со структурой анатаза. Прекращение роста  $\omega(\text{aTiO}_2)$  при дальнейшем увеличении  $W$  обусловлено осаждением на стенке камеры-реактора жидкофазных капель и их кристаллизацией со структурой рутила, что подтверждено результатами XRD-анализа. Согласно расчетам средних размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), результаты которых представлены на рис. 3б), в диапазоне увеличения  $W$  от 20.0 до 40.0 кДж наблюдается слабо выраженная тенденция роста ОКР обеих фаз с некоторым превышением для  $\text{rTiO}_2$ . Средний уровень величин ОКР для фазы анатаза составляет  $\sim 72$  нм, для рутила – 83 нм, а в целом для обеих фаз – 80 нм. Стоит отметить, что довольно часто размеры ОКР отождествляют со средним размером кристаллитов для нанопорошков. При этом размер ОКР обычно на 10–15% ниже результатов определения размера малых частиц (зерен) с помощью электронной микроскопии, поскольку область когерентного рассеяния соответствует внутренней (упорядоченной) области зерна и не включает сильно искаженные границы [24, 25].

Таким образом, методами рентгеновской дифрактометрии показано, что порошки диоксида титана плазмодинамического синтеза, полученных при  $W \approx 30$ –35 кДж, имеют преимущественно кристаллическую структуру анатаза.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены оптимальные энергетические параметры источника электропитания ( $C = 14.4$  мФ,  $U_{\text{зар}} = 2.5$  кВ), при которых максимальный ток разряда не превышает  $I_m = 150$  кА, а при мощности  $P_m \approx 160$  МВт и длительности импульса  $t_{\text{им}} \approx 450$  мкс, поведенная энергия составляет  $W \approx 30$  кДж, и обеспечивается высокая термическая и электродинамическая устойчивость всех элементов системы ПДС. В оптимальных условиях по параметрам КМПУ рост массы порошкообразного продукта  $m_n$  и коэффициента использования металлического титана КИ с увеличением  $W$  ограничиваются габаритами и объемом камеры-реактора. Увеличение  $W > 20.0$ –25.0 кДж сопровождается резким повышением содержания  $\omega(\text{aTiO}_2)$  до  $\sim 80\%$  и снижением  $\omega(\text{rTiO}_2)$  до  $\sim 20\%$  со стабилизацией при  $W \approx 33.0$  кДж. При этом наблюдается некоторое повышение средних размеров ОКР: анатаза до  $\sim 72$  нм, рутила до  $\sim 83$  нм.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-33-90060).

## СПИСОК ЛИТЕРАТЫ

1. Борисов С.В., Магарилл С.А., Первухина Н.В. // Журн. структ. химии. 2019. Т. 60. № 11. С. 1857.
2. Кожевникова Н.С., Ульянова Е.С., Шалаева Е.В. и др. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 346.
3. Lopes J.N.L., Filho J.C.S., Messias D.N. et al. // J. Luminescence. 2021. V. 240. Art. No. 118461.
4. Wang D., Wu X., Gao Q. // Ceram. Int. 2021. V. 47. No. 20. P. 28557.
5. Ahmad R.A.R., Harun Z., Azhar F.H. et al. // Mater. Today. Proc. 2021. V. 46. P. 2122.
6. Solanki K., Parmar D., Savaliya C. et al. // Mater. Today. Proc. 2021. V. 50. No. 6. P. 2576.
7. Komaraiah D., Radha E., Sivakumar J. et al. // Opt. Mater. 2020. V. 108. Art. No. 110401.

8. Yang Yu, Yu Zhao, Tian-Dong Zhang et al. // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. No. 6. P. 6866.
9. Guan R., He Zh, Liu Sh. et al. // *Powder Technol.* 2021. V. 380. P. 334.
10. Azimi-Fouladi A., Hassanzadeh-Tabrizi S.A., Saffar-Teluri A. // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. No. 4. P. 4292.
11. Siwińska-Stefańska K., Kubiak A., Piasecki A. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 463. P. 791.
12. Sharma R., Sarkar A., Jha R. et al. // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2020. V. 17. No. 3. P. 1400.
13. Kim K. // *ACS Catal.* 2019. V. 9. No. 10. P. 9206.
14. Shanenkov I., Nikitin D., Ivashutenko A. et al. // *Ceram. Int.* 2020. V. 47. No. 5. P. 6884.
15. Shanenkov I., Nikitin D., Ivashutenko A. et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2020. V. 389. Art. No. 125639.
16. Allen N.S., Mahdjoub N., Vishnyakov V. et al. // *Polym. Degrad. Stab.* 2018. V. 150. P. 31.
17. Peipei Du, Ping Niu, Yongqiang Yang et al. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2022. V. 13. P. 4244.
18. Yong Ding, In Seok Yang, Zhaoqian Li et al. // *Prog. Mater. Sci.* 2020. V. 109. Art. No. 100620.
19. Горбунова В.А., Слепнева Л.М. // *Наука и техника.* 2018. Т. 17. № 6. С. 521.
20. Suwannaruang T., Hildebrand J.P., Taffa D.H. et al. // *J. Photochem. Photobiol. A.* 2020. V. 391. Art. No. 112371.
21. Sivkov A.A., Nasyrbaev A., Nikitin D.S. et al. // *Inorg. Mater.* 2021. V. 57. No. 4. P. 337.
22. Sivkov A., Vympina Yu., Ivashutenko A. et al. // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. No. 8. P. 10862.
23. Shanenkov I., Sivkov A., Ivashutenko A. et al. // *J. Alloys Compounds.* 2019. V. 774. P. 637.
24. Гусев А.И. *Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии.* М.: Физматлит, 2007. 416 с.
25. Гусев А.И., Курлов А.С. // *Металлофиз. и новейшие технол.* 2008. Т. 30. № 5. С. 679.

## Study of the influence of the supplied energy on the phase composition of the plasma dynamic synthesis product in the Ti–O system

A. A. Sivkov<sup>a, b</sup>, Yu. N. Vympina<sup>b, \*</sup>, I. A. Rakhmatullin<sup>b</sup>, A. S. Ivashutenko<sup>b</sup>,  
Yu. L. Shanenkova<sup>b</sup>, A. Nassyrbayev<sup>b</sup>

<sup>a</sup> College of Communication Engineering, Jilin University, Changchun, 130023 China

<sup>b</sup> National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, 634050 Russia

\*e-mail: ynp2@tpu.ru

The results of experimental studies of the synthesis of ultra-dispersed titanium dioxide powders by the plasma dynamic method with a change in the energy supplied to the accelerator are presented. It is shown that the process energy affects the ratio of the mass percentage of anatase/rutile in the composition of the synthesized product. The maximum content of anatase modification at the level of 80.0% is achieved with the supplied energy equal to ~33 kJ.