

## СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ $\text{TiO}_2$ ИЗ ТЕТРАХЛОРИДА ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ ГАЗОВОЙ ДЕТОНАЦИИ

С.-Цз. Ли, С. Оуян, Х.-Х. Янь, Я.-Д. Цюй, Ф. Мо

Технологический университет Даляня, Далянь, КНР, oux19811229@sohu.com

Наноструктурный поликристаллический диоксид титана получен в процессе газовой детонации и пиролизе. В качестве сырья использован тетрахлорид титана ( $\text{TiCl}_4$ ) в газовой фазе, а в качестве источника энергии — предварительно смешанные газы  $\text{O}_2$  и  $\text{H}_2$ . Продукты представляют собой смесь кристаллов  $\text{TiO}_2$ , находящегося в фазе рутила (80 %) и анатаза (20 %).

Ключевые слова: наноматериалы, диоксид титана, газовая детонация, детонационный синтез.

### ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана широко используется при производстве лакокрасочных материалов, огнеупоров, для очистки воздуха, при производстве косметики, катализаторов, для обработки сточных вод [1, 2]. Это обусловлено такими его физическими и химическими свойствами, как большая удельная поверхность, высокая поверхностная активность, хорошая теплопроводность и т. д. Существует множество методов синтеза наночастиц  $\text{TiO}_2$ , например: химическое осаждение [3], гидротермический метод [4], золь-гелевая технология [5], аэрозольный синтез [6, 7]. Большое внимание уделялось детонационному синтезу нанопорошков металлических оксидов [8]. Он может проходить в твердой [9], жидкой [10] или газовой фазе. Однако при проведении детонационного синтеза в твердой и жидкой фазах возникает ряд проблем, требующих решения: неоднородность смешивания исходного вещества и взрывчатого вещества, неудовлетворительная морфология и неравномерное распределение частиц по размерам, а также чистота продуктов [11, 12]. Газофазный детонационный синтез имеет преимущества с точки зрения контроля размера частиц, их кристаллической структуры, чистоты и т. д. В данной работе сферические наночастицы  $\text{TiO}_2$  синтезированы путем газофазного детонационного синтеза.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Эксперименты проводили в специально сконструированном реакторе (рис. 1). Тетра-

Xiaojie Li, Xin Ouyang, Honghao Yan, Yandong Qu, Fei Mo.  
Dalian University of Technology, Dalian 116023, China.

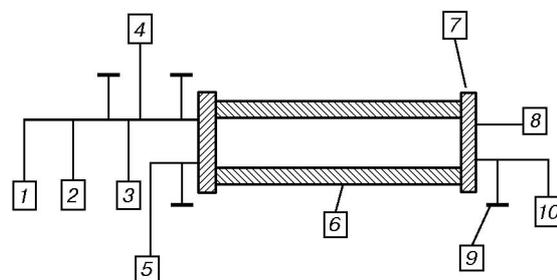


Рис. 1. Схема взрывной камеры:

1 — вакуумный насос, 2 — подготовленная газовая смесь, 3 — вакуумметр, 4 — манометр, 5 — раствор  $\text{TiCl}_4$ , 6 — реакционная камера, 7 — уплотняющий фланец, 8 — электроинициатор, 9 — клапан, 10 — абсорбционная колонна

хлорид титана (аналитически чистый, чистота лучше 99 %) инжигировался в детонационную трубу после ее вакуумирования, затем в нее быстро вводилась смесь  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ . Поджиг проводился электрическим инициатором. В результате химической реакции, инициированной ударной волной, происходил синтез нанопорошков в условиях, когда высокие давление, скорость деформации и температура существовали в микросекундном диапазоне длительности [13]. Быстрое протекание реакции



обеспечивало эффективное охлаждение продуктов детонации, что предотвращало агломерацию образовавшихся наночастиц.

Продукты реакции белого цвета собирали и очищали раствором  $\text{NaHCO}_3$  для удаления хлорида водорода. Затем их тщательно промывали и высушивали для удаления  $\text{Cl}^-$ . Выход  $\text{TiO}_2$ , определенный взвешиванием продук-

та на аналитических весах и путем расчета, составил  $\approx 35\%$ .

Рентгенофазовый анализ продуктов выполнялся на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с применением  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Для анализа структуры использовался сканирующий электронный микроскоп JEM-1200EX фирмы «JEOL». Просвечивающая электронная микроскопия проводилась с использованием прибора Tescan G220 S-Twin. Детонационное давление измерялось пьезодатчиками (CYG1145 и CYG1103, диапазон  $0 \div 10$  МПа, выходное напряжение  $0 \div 2$  В) и регистрировалось прибором IDTS 3850 Seismograph.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограмма, приведенная на рис. 2, показывает, что синтезированный оксид титана представлен в форме рутила и анатаза. Видно, что пики брэгговского отражения уширены; по-видимому, это связано с малым размером зерен и наличием микродеформаций. Фазовый состав полученного продукта был рассчитан на основе интегральных интенсивностей пиков рутила и анатаза. Массовую долю рутила ( $W_R$ ) находили по формуле из [14]:

$$W_R = \frac{A_R}{0.884A_a + A_R}, \quad (1)$$

где  $A_A$ ,  $A_R$  — интегральные интенсивности пиков анатаза (101) и рутила (110). Средний размер зерен рассчитывали на основе дифракционного пика по формуле Шеррера [15]:

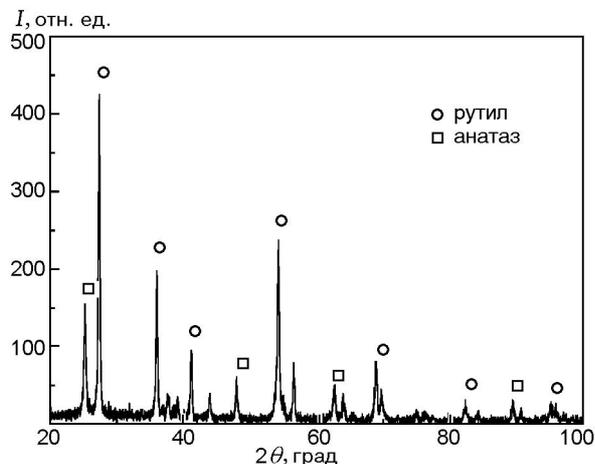


Рис. 2. Дифрактограмма синтезированного наноразмерного продукта

$$D = 0.89 \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2)$$

где  $\lambda = 0.15418$  нм,  $\theta$  — брэгговский угол пика,  $\beta$  — полная ширина пика на полувывсоте. Получен следующий фазовый состав образца: анатаз — 12.14 %, рутил — 87.86 %. Средний рассчитанный размер кристаллов детонационных продуктов составил: анатаз — 17 нм, рутил — 39 нм.

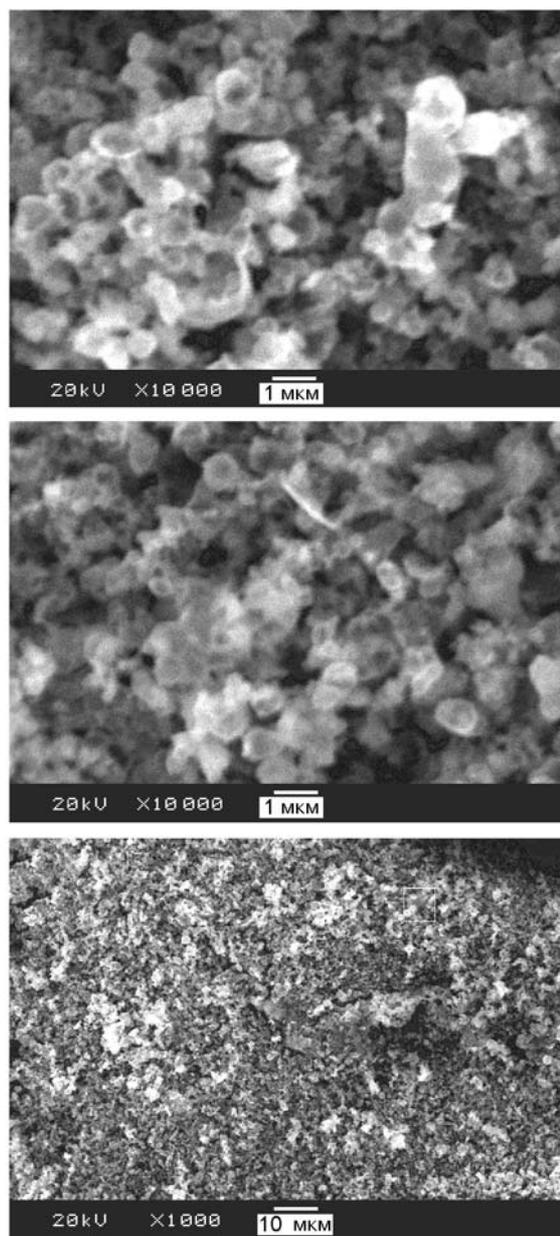


Рис. 3. Изображения синтезированного образца  $\text{TiO}_2$ , полученные на сканирующем микроскопе

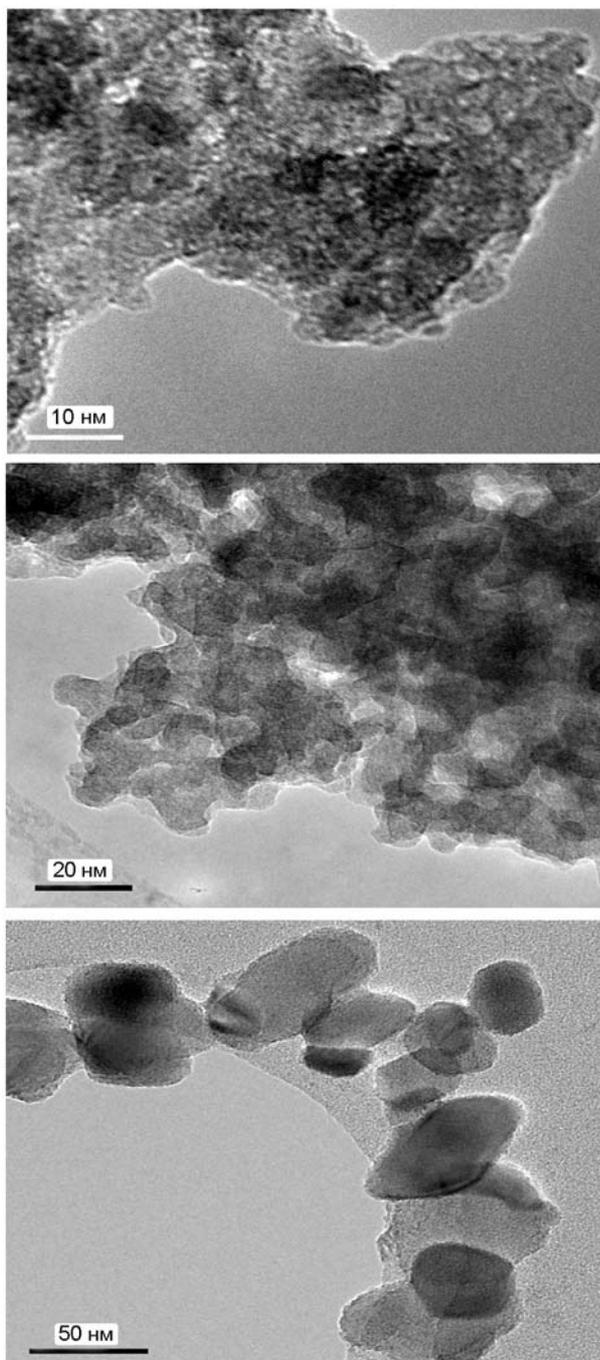


Рис. 4. Изображения синтезированного образца, полученные на просвечивающем электронном микроскопе

На снимках образцов, сделанных на сканирующем микроскопе (рис. 3), видно множество достаточно больших округлых частиц, плотно контактирующих друг с другом. На снимках образцов, полученных на просвечивающем электронном микроскопе (рис. 4), наблюдается большое количество частиц размером  $10 \div 30$  нм, а также присутствуют небольшие сильноагрегированные частицы. Средний размер частиц меньше рассчитанного по формуле (2). Вероятно, это связано с наличием больших частиц, которые, возможно, образуются в процессе перехода горения в детонацию.

В работе [16] порошки  $\text{TiO}_2$  были получены этим же методом, но при начальной температуре реакционной камеры 413 К. В зависимости от начальной температуры камеры менялось состояние  $\text{TiCl}_4$ : при температуре 298 К  $\text{TiCl}_4$  не газифицировался полностью, а образовывал тонкую пленку на поверхности трубы; при температуре 413 К часть  $\text{TiCl}_4$  быстро превращалась в газ, а оставшая часть формировала туман возле стенки трубы. В обоих случаях после опыта образовывался нанопорошок

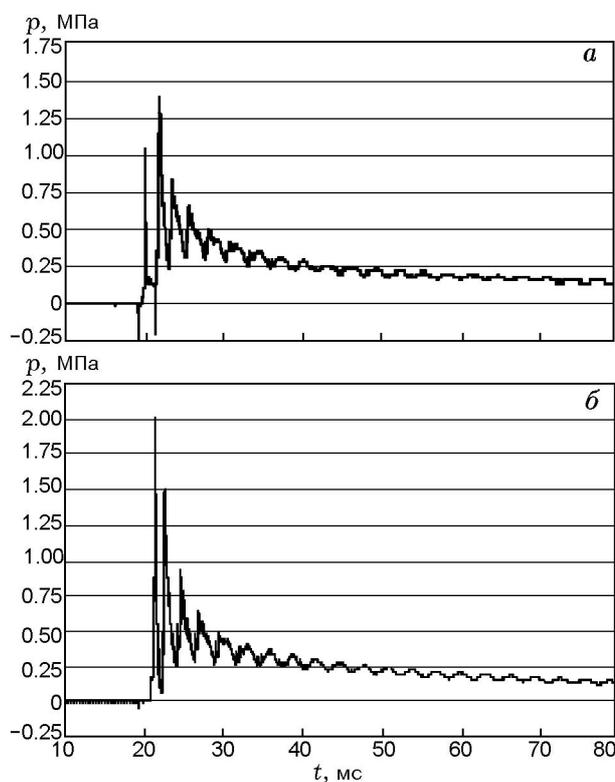


Рис. 5. Профили давления в начале (а) и в конце (б) детонационной трубы

TiO<sub>2</sub>, при этом форма и размеры частиц изменялись слабо.

На рис. 5 показаны профили давления, зарегистрированные в ходе эксперимента в области инициирования и области завершения детонации. Максимальное давление в области инициирования 1.39 МПа. По мере распространения детонации максимальное давление растёт и в конце достигает значения 2.02 МПа. Рассчитанная по этим профилям и расстоянию между датчиками скорость детонации равна 517 м/с. Это меньше значений, представленных в [17], на основании чего сделан вывод, что частицы TiO<sub>2</sub> образуются в режиме перехода горения в детонацию или при неполной детонации [18].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе детонационного синтеза в газовой фазе получены сильноагрегированные наночастицы TiO<sub>2</sub> с хорошим фазовым составом, что может стать основой для недорогого метода синтеза. Поскольку детонация происходит в газовой фазе, компоненты смеси перемешиваются более равномерно. Во время детонации высокие температуры и давления существуют очень короткое время, а после детонации скорость охлаждения высока, что не позволяет наночастицам вырасти до больших размеров.

Работа выполнена при поддержке Национального фонда естественных наук Китая (гранты № 10172025, 10602013, 10572043) и Национального фонда естественных наук провинции Ляонин (№ 20042161).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Siegel R. W. Nanostructured materials-mind over matter // *Nanostructured Materials*. 1993. V. 3. P. 1–18.
2. Sato Sh., Sobczynski A., White J. M., Bard A. J., Campion A., Fox M. A., Mallouk T. E., Webber S. E. Photochemical properties of ultrathin TiO<sub>2</sub> films prepared by chemical vapor deposition // *Photochemistry and Photobiology*. A: Chemistry. 1989. V. 50. P. 283–290.
3. Shiyong Zhang, Zhenhua Chen, Yunlong Li, Qun Wang, Long Wan, Yang You. Preparation of TiO<sub>2</sub> fibers by two-step synthesis method and their photocatalytic activity // *Materials Chem. and Phys.* 2008. V. 107. P. 1–5.
4. Cai R., Baba R., Hashimoto K., Kubota Y., Fujishima A. Photoelectrochemistry of TiO<sub>2</sub> particles: efficient electron transfer from the TiO<sub>2</sub> particles to a redox enzyme // *J. Electroanal. Chem.* 1993. V. 360. P. 237–245.
5. Wetchakun N., Phanichphant S. Effect of temperature on the degree of anatase-rutile transformation in titanium dioxide nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method // *Current Appl. Phys.* 2008. V. 8. P. 343–346.
6. Akurati K. K., Vital A., Fortunato G., Hany R., Nueesch F., Graule T. Flame synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with high photocatalytic activity // *Solid State Sci.* 2007. V. 9. P. 247–257.
7. Kammler H. K., Pratsinis S. E., Morrison P. W., Hemmerling B. Flame temperature measurements during electrically assisted aerosol synthesis of nanoparticles // *Combust. Flame*. 2002. V. 128. P. 369–381.
8. Guilei Sun, Xiaojie Li, Yandong Qu, Xiaohong Wang, Honghao Yan, Yueju Zhang. Preparation and characterization of graphite nanosheets from detonation technique // *Materials Lett.* 2007. V. 62. P. 703–706.
9. Yandong Qu, Xiaojie Li, Ruiyong Li, Honghao Yan, Xin Ouyang, Xiaohong Wang. Preparation and characterization of the TiO<sub>2</sub> ultrafine particles by detonation method // *Materials Res. Bull.* 2008. V. 43. P. 97–103.
10. Xinghua Xie, Xiaojie Li, Honghao Yan. Detonation synthesis of zinc oxide nanometer powders // *Materials Lett.* 2006. V. 60. P. 3149–3152.
11. Xiaojie Li, Tao Chen, Zhaolong Xu, Ruiyong Li, Yandong Qu, Zhanlei Wang. Explosive synthesis of nanometer titanium dioxide and parameter control // *Chinese J. High Pressure Phys.* 2004. V. 20. P. 122–126.
12. Xiaojie Li, Yandong Qu, Xinghua Xie, Zhanlei Wang, Ruiyong Li. Preparation of SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> nanometer phosphors by detonation method // *Materials Lett.* 2006. V. 60. P. 3673–3677.
13. Jianjun Liu, Hongliang He, Xiaogang Jin, Zhengping Hao, Zhuangqi Hu. Synthesis of nanosized nickel ferrites by shock waves and their magnetic properties // *Materials Res. Bull.* 2001. V. 36. P. 2357–2363.
14. Lin I. J., Nadiv S. Review of the phase transformation and synthesis of inorganic solids obtained by mechanical treatment (mechanochemical reactions) // *Materials Sci. Eng.* 1979. V. 39. P. 93–209.
15. Thangaraj A., Sivasanker S., Ratnasamy P. Catalytic properties of crystalline titanium silicalites III. Ammoximation of cyclohexanone // *J. Catalysis*. 1991. V. 131. P. 394–400.
16. Li X. J., Ouyang X., Yan H. H., Sun G. L., Mo F. Detonation synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles in gas phase // *Adv. Materials Res.* 2008. V. 32. P. 13–16.

17. **Hengyang Zhao.** Gas and Dust Explosion Fundamentals. Beijing: Beijing Inst. of Technology Press, 1996. P. 13–114.
18. **Smirnov N. N., Panfilov I. I.** Deflagration to detonation transition in combustible gas mixtures // Combust. Flame. 1995. V. 101. P. 91–100.

*Поступила в редакцию 6/VI 2007 г.,  
в окончательном варианте — 24/IV 2008 г.*

---