

УДК 534.222.2

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭТАНОЛА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ ГАЗОВОЙ ДЕТОНАЦИИ

Х.-Х. Янь, С.-Ч. Хуан, Ш.-С. Си

Даляньский технологический университет, 116024 Далянь, Китай, honghaoyan@vip.sina.com

Описан способ получения наноразмерного диоксида титана посредством газовой детонации с использованием этанола, водорода и кислорода в качестве исходных компонентов взрыва и тетрахлорида титана в качестве титансодержащего компонента. Полученные результаты свидетельствуют о высоком содержании фазы рутила в продуктах, при этом чистую фазу рутила можно получить путем добавления небольшого количества водорода. Большинство частиц, образовавшихся в двух различных условиях синтеза, были сферическими (или сфероподобными), имели малые размеры, обычно около 30 нм, и очень хорошее распределение по размерам.

Ключевые слова: газовая детонация, наноразмерный  $\text{TiO}_2$ , этанол, кристалл.

### ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана, встречающийся в основном в виде кристаллических фаз (рутил, анатаз и брукит), является важным химическим и природным материалом [1]. Рутил и анатаз достаточно широко используются в промышленности; рутил применяется главным образом при производстве косметики, покрытий, пластмассовых изделий и т. д. [2, 3], а анатаз — при обработке сточных вод в качестве абсорбента, для газоочистки и т. д. [4–6]. Свойства частиц  $\text{TiO}_2$  нанометрового размера определяются такими характеристиками, как кристаллический состав, размер кристаллического зерна и площадь удельной поверхности. Все эти параметры зависят от процесса синтеза.

Синтез наночастиц  $\text{TiO}_2$  методами газовой, жидкофазной и твердофазной детонации изучается уже много лет [7–9]. Особый интерес представляет способ получения наноразмерного диоксида титана путем газовой детонации с использованием этанола, водорода и кислорода в качестве исходных компонентов взрыва и тетрахлорида титана в качестве прекурсора. К преимуществам этого способа следует отнести: 1) простой подготовительный процесс, 2) простой и быстрый цикл синтеза, 3) высокую чистоту продуктов, 4) возможность непрерывного производства. Вместе с тем из-

за высокой температуры кипения четыреххлористого титана (409.4 К) необходимо обеспечивать значительный прогрев и аккумуляцию тепла в детонационной камере. Возникающие при этом высокие температуры представляют значительную опасность для обслуживающего персонала.

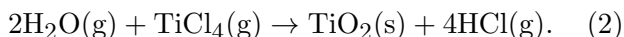
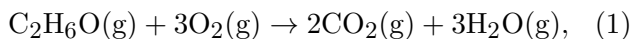
Если тетрахлорид титана и этиловый спирт смешать в молярном соотношении 1 : 3, то в ходе эксперимента тетрахлорид титана можно полностью перевести в газовую фазу. Такое использование этилового спирта в качестве дополнительного детонационного компонента представляет собой новый способ газовой детонации для получения наноразмерного диоксида титана. Этот способ имеет ряд преимуществ: 1) снижаются требования к экспериментальной установке; 2) при смешивании с этиловым спиртом тетрахлорид титана не испаряется при температуре окружающей среды, что снижает вред для персонала, 3) уменьшается коррозия экспериментального оборудования, 4) отсутствует загрязнение углеродом, поскольку реагенты и побочные продукты реакции являются газами. В целом эти характеристики процесса важны для технического обоснования синтеза наноразмерного диоксида титана путем непрерывной детонации в газовой фазе. В данной статье представлен способ газовой детонации смеси, состоящей из тетрахлорида титана, этилового спирта, водорода и кислорода, для получения наноразмерного порошка чистого диоксида титана в кристаллической модификации рутила. По-

лученные наночастицы диоксида титана были охарактеризованы с помощью методов рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Разработанная авторами и используемая в экспериментах камера газовой детонации представляет собой титановую трубу длиной 1 000 мм, внутреннего диаметра 100 мм [8]. Перед опытом камеру полностью герметизировали и прогревали до 393 К с помощью системы нагрева. Воздух из камеры откачивали вакуумным насосом, и дозированное количество раствора этанола с  $\text{TiCl}_4$  выливали в камеру, что четко регистрировалось манометром. В соответствии с законом Дальтона о суммарном давлении смеси газов и уравнением состояния идеального газа количество полностью газифицировавшегося раствора можно рассчитать по измеренному давлению в камере. После того как раствор полностью газифицируется, температуру в камере сохраняли в течение нескольких минут, а затем напускали кислород или смесь водорода с кислородом до достижения атмосферного давления. Полученную смесь газов выдерживали в камере 3 ÷ 5 мин, чтобы она полностью и равномерно перемешалась, после чего мощной свечой зажигания генерировали электрическую искру для инициирования взрыва газовой смеси.

В основе описываемого способа лежит следующий принцип: когда свеча зажигания иницирует детонацию смеси водорода и кислорода, в камере создаются высокая температура ( $\approx 2500$  К), достаточно высокое давление ( $\approx 3 \div 5$  МПа) и большая скорость детонации ( $\approx 2000$  м/с) при коротком времени реакции (на уровне микросекунд). При этих условиях газообразный  $\text{TiCl}_4$  и водяной пар, образующийся при детонации, вступают в реакцию гидролиза:



Здесь обозначение g соответствует газообразному состоянию, s — твердому.

Остаточный газ выпускали после эксперимента, и затем собирали снегообразный белый продукт реакции. В таблице приведены соотношения исходных реагентов для двух изучаемых в работе условий синтеза.

Условия синтеза, фазовый состав и размеры кристаллитов

Образец	Условия синтеза $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} : \text{TiCl}_4 : \text{H}_2 : \text{O}_2$	Содержание фаз, %	Размер кристаллита*, нм
1	3.0 : 1.0 : 2.0 : 12.0	R: 99.9	R: 39.08
2	3.0 : 1.0 : 0 : 9.0	A: 12.7 R: 87.3	A: 21.36 R: 37.80

Примечания. А — анатаз, R — рутил. \*Рассчитано по РФА с использованием уравнения Шеррера.

Продукты детонации исследовали методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-6000 на длине волны  $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения, равной 0.15406 нм, сканирование проводилось со скоростью 10 град/мин в диапазоне углов  $2\theta = 20 \div 80^\circ$  при комнатной температуре (293 К). Форму и размеры полученных частиц регистрировали методом просвечивающей электронной микроскопии (Теснаи G220 S-twin).

### РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

На рис. 1 показаны рентгеновские профили дифракции двух синтезированных порошков. Путем сопоставления с соответствующими картами ASTM определено, что все собранные продукты представляли собой смеси кристаллических фаз анатаза и рутила. При обоих условиях синтеза интенсивность дифракционных пиков рутила была явно выше, чем у ана-

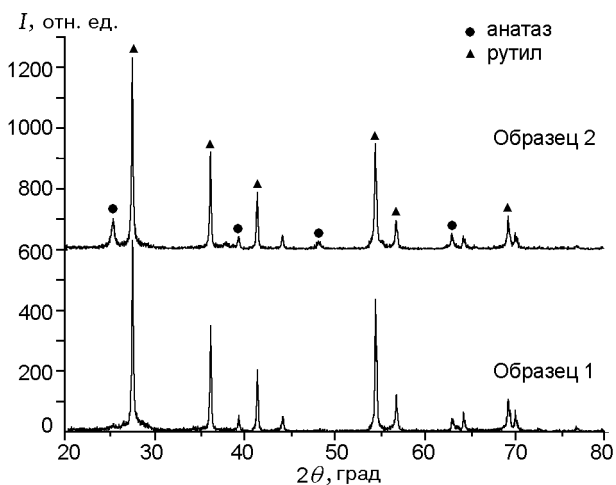


Рис. 1. Рентгенограммы диоксида титана при двух условиях эксперимента

таза. Для образца 1 зарегистрированы только дифракционные пики рутила. Относительное содержание анатаза и рутила рассчитано в соответствии с формулой Спурра и Майерса [10], результаты приведены в таблице.

Как следует из таблицы, очень высокое содержание рутила характерно для образца 1 наноразмерного  $\text{TiO}_2$ , синтезированного путем газофазной детонации с использованием этилового спирта, водорода и кислорода: образец 1 на 99.9 % состоит из фазы рутила. Относительно чистый наноразмерный  $\text{TiO}_2$  в фазе рутила получен благодаря повышению энергии детонации вследствие добавления небольшого количества водорода. Кроме того, эту смесь было легче инициировать, температура детонации была выше, и при этих условиях анатаз легко трансформировался в рутил. Таким образом, данный способ позволяет достаточно просто получить чистый диоксид титана в фазе рутила.

С использованием уравнения Шерера найден размер полученных наночастиц —  $20 \div 30$  нм. Небольшое различие в размере частиц объясняется двумя различными условиями синтеза.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Изображения двух порошкообразных продуктов, полученных с помощью просвечивающего электронного микроскопа, показаны на рис. 2 и 3.

При использовании только спирта и кислорода в качестве исходных реагентов для детонации получены наноразмерные частицы диоксида титана сферической формы (образец 2, рис. 3), размер которых меньше ( $<30$  нм), чем у частиц, полученных при использовании водорода и кислорода (см. рис. 2). Добавление водорода при синтезе образца 1 приводило к дето-

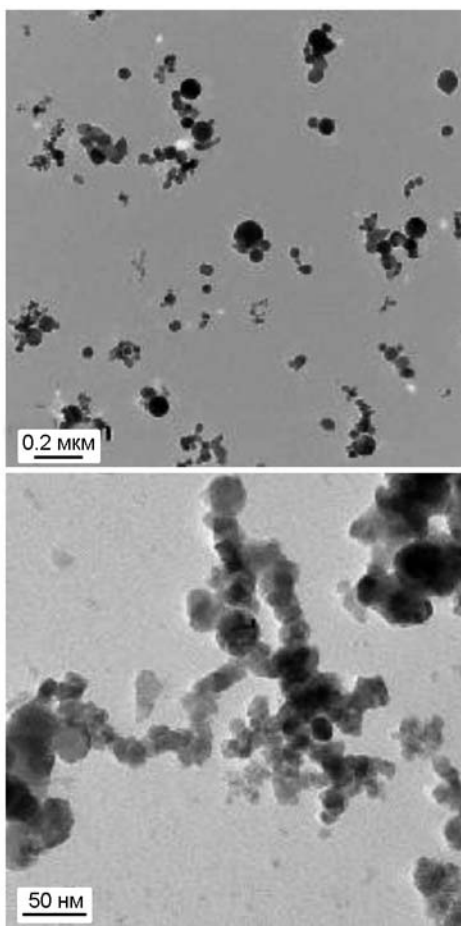


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения образца 1

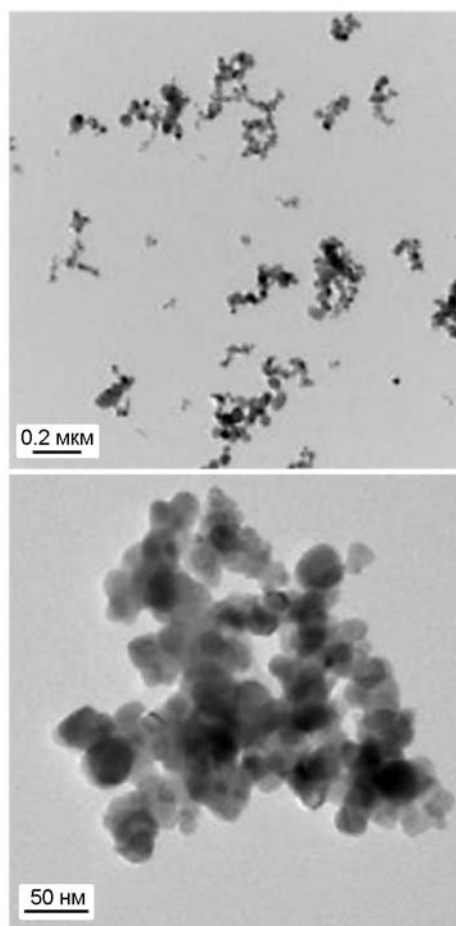


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения образца 2

нации с выделением большей энергии, с более высокой температурой и, следовательно, более интенсивным столкновением наночастиц. В результате в образце 1 частицы оказались крупнее, чем в образце 2, самая большая из зарегистрированных — примерно 80 нм. Кроме того, для образца 1 характерна более заметная агломерация. Соответственно порошок в образце 2 имел увеличенную удельную площадь поверхности продукта по сравнению с образцом 1. О меньшем размере частиц в образце 2 свидетельствуют также данные рентгенофазового анализа.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Описанный процесс газовой детонации смеси этанола,  $TiCl_4$  и кислорода для синтеза наноразмерного диоксида титана не только представляет собой новый способ синтеза наноматериалов методом детонации в газовой фазе, но и значительно снижает требования к экспериментальному оборудованию.

2. Получен чистый наноразмерный диоксид титана в кристаллической модификации рутила со сферическими частицами малых размеров и малой дисперсией по размерам. Таким образом, представленный способ позволяет избежать загрязнения конечного продукта и других недостатков, которые возникают при синтезе наноразмерного диоксида титана — рутила традиционными методами.

3. Тетрахлорид титана в смеси с этиловым спиртом становится слаболетучим при температуре окружающей среды, что увеличивает его безопасность при использовании в экспериментах и на производстве. Это существенное преимущество будет способствовать дальнейшему развитию метода непрерывной газовой детонации синтеза наночастиц диоксида титана.

Проект выполнен при финансовой поддержке Национального научного фонда Китая (№ 10872044, 10602013, 10972051, 10902023) и

Фонда естественных наук провинции Ляонин Китая (№ 20082161).

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Li W., Ni C., Lin H., et al.** Size dependence of thermal stability of  $TiO_2$  nanoparticles // *Appl. Phys.* — 2004. — V. 96, N 11. — P. 6663–6668.
2. **Ahonen P. P., Tapper U., Kauppinen E. I., et al.** Aerosol synthesis of Ti—O powders via in-droplet hydrolysis of titanium alkoxide // *Mater. Sci. Eng. A.* — 2001. — V. 315, N 1-2. — P. 113–121.
3. **Tsumura T., Kojitani N., Izumi I., et al.** Carbon coating of anatase-type and photoactivity // *Mater. Chem.* — 2002. — V. 12, N 5. — P. 1391–1396.
4. **Sujaridworakun P., Koh F., Fujiwara T., et al.** Preparation of anatase nanocrystals deposited on hydroxyapatite by hydrothermal treatment // *Mater. Sci. Eng. C.* — 2005. — V. 25, N 1. — P. 87–91.
5. **Bao X. W., Yan S. S., Chen F., et al.** Preparation of  $TiO_2$  photocatalyst by hydrothermal method from aqueous peroxotitanium acid gel // *Mater. Lett.* — 2005. — V. 59, N 4. — P. 412–415.
6. **Zhang H. Z., Banfield J. F.** Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from  $TiO_2$  // *Phys. Chem. B.* — 2000. — V. 104, N 15. — P. 3481–3487.
7. **Li X. J., Ouyang X., Yan H. H., et al.** Detonation synthesis of  $TiO_2$  nanoparticles in gas phase // *Adv. Mater. Res.* — 2008. — V. 32. — P. 13–16.
8. **Ли С.-Цз., Оуян С., Янь Х.-Х., Цюй Я.-Д., Мо Ф.** Синтез наночастиц  $TiO_2$  из тетрахлорида титана в процессе газовой детонации // *Физика горения и взрыва.* — 2008. — Т. 44, № 5. — С. 112–116.
9. **Qu Y. D., Li X. J., Zhao Zh., Sun G.** Titania nanocrystalline prepared by detonation method and calculation of detonation parameters // *Propel., Explos., Pyrotech.* — 2011. — V. 36. — P. 75–79.
10. **Spuur K. A., Myers H.** Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures with X-ray diffractometer // *Anal. Chem.* — 1957.

Поступила в редакцию 5/VIII 2013 г.