

Влияние концентрации кислорода на формирование кристаллических фаз TiO_2 в процессе синтеза в плазме дугового разряда низкого давления

© А.В. Ушаков,^{1,3} И.В. Карпов,^{1,3} А.А. Лепешев^{1,2}

¹ Сибирский федеральный университет,
660041 Красноярск, Россия

² Красноярский научный центр СО РАН,
660036 Красноярск, Россия

³ Сибирский государственный аэрокосмический университет им. академика М.Ф. Решетнева,
660037 Красноярск, Россия
e-mail: sfu-unesco@mail.ru

(Поступило в Редакцию 1 июня 2015 г.)

Исследован синтез наночастиц диоксида титана (TiO_2) с различным процентным содержанием анатазной и рутильной фаз, что достигалось путем регулирования процентного содержания кислорода в газовой смеси в плазмохимическом процессе испарения-конденсации при помощи дугового разряда низкого давления. Во всех проведенных экспериментах давление в плазмохимическом реакторе и средний размер частиц оставались постоянными и составляли 60 Па и 6 нм соответственно. Кристаллическая структура наночастиц синтезированного TiO_2 была исследована методом рентгеновской дифракции; морфология частиц изучалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии. При помощи рентгенофазового анализа было установлено, что содержание анатазной фазы TiO_2 уменьшается с уменьшением содержания кислорода в газовой смеси. Показано, что анатазная фаза TiO_2 более эффективна для фотокаталитического разложения метиленового синего, чем рутильная.

Введение

Диоксид титана (TiO_2) является одним из наиболее хорошо изученных материалов, имеет много промышленных и научно-исследовательских приложений, особенно фотокаталитических [1,2]. Обширный обзор его поверхностных свойств, в котором подчеркивается взаимосвязь между структурой и свойствами, был представлен в [3]. В обзоре [4] подчеркивается фотоактивность TiO_2 в качестве одного из самых интересных и привлекательных свойств. Экспериментальные и теоретические исследования, связанные со структурными и электронными свойствами TiO_2 , представлены в [5]. TiO_2 может существовать в нескольких устойчивых кристаллических формах, из которых наиболее распространенными являются анатаз, рутил и брукит [6]. Энергетика TiO_2 -полиморфов (по отношению к фазе рутила) была изучена в [7], где обнаружено, что она на 0.71 кДж/моль ниже для брукита и на 2.61 кДж/моль выше для анатаза. Брукитная фаза стабильна только при очень низких температурах и, следовательно, не имеет большого практического значения. Рутильная и анатазная фазы обычно сосуществуют как смешанные фазы, и в этой связи необходимы усилия для получения желаемой чистой фазы. В последние годы анатазная фаза TiO_2 вызвала большой интерес благодаря технологическим применениям в красках, пигментах и фотокатализе. Анатаз, как сообщалось, обладает более высокой фотокаталитической активностью, чем рутил [8]. Таким образом, синтез TiO_2 с заданной кристаллической фазой в больших масштабах имеет большое практическое значение. Несмотря на то что химические

методы позволяют производить TiO_2 в больших количествах [9], однако структура их в основном аморфная. В [10] показано, что содержание аморфной структуры в TiO_2 снижает его фотокаталитическую активность и, следовательно, задача синтеза нанокристаллического TiO_2 является актуальной. Результаты химического синтеза показывают, что время прокаливания и температура оказывают большое влияние на нанопорошок TiO_2 [11]. Хотя фазовые превращения TiO_2 по процессу обжига химически синтезированного TiO_2 были изучены многими исследователями [12], данные о температурах реакций меняются. Таким образом, проблема, связанная с управлением кристаллической фазой в процессе роста кристалла из наночастиц, в применении к крупномасштабному производству, остается сложной для любого химического метода. Нанокристаллические частицы со средним размером < 10 нм показывают более высокие фотокаталитические свойства, чем частицы больших размеров [13]. Таким образом, детальное изучение наночастиц TiO_2 также является важным направлением исследования. В [14] было показано, что тепловые процессы в плазме являются очень эффективным инструментом в производстве нанокристаллических материалов с учетом их высокой температуры, высокой энтальпии и высокой скорости закалки, что приводит к гомогенной конденсации газовой фазы. В [15] использовали реактор термической ВЧ-плазмы для синтеза наночастиц чистых рутила и анатаза TiO_2 путем окисления порошка нитрида титана. Тем не менее их метод требует сырья крупнозернистого TiH_2 -порошка, тем самым делая процесс более сложным.

Таким образом, учитывая растущую потребность в нанопорошках TiO_2 , мы использовали метод конденсации из газовой фазы для синтеза TiO_2 с требуемой кристаллической фазой. Показано, что концентрации анатазной и рутильной фаз в синтезированном TiO_2 можно контролировать путем выбора подходящей концентрации кислорода внутри камеры.

Методики эксперимента

Морфологический состав исследуемых образцов изучался на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100. Образцы для электронно-микроскопических исследований готовились следующим образом: порошок помещали в изопропиловый спирт, 2 min диспергировали в ультразвуковой ванне, затем каплю раствора наносили на углеродную пленку-подложку, находящуюся на электронно-микроскопической поддерживающей сеточке. Толщина углеродной пленки-подложки составляла 10–15 nm. Исследование фазового состава полученных образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра Advance D8 в $CuK\alpha$ -монохроматизированном излучении. Сканирование проводилось при комнатной температуре в интервале углов 30–120° по 2 θ с шагом 0.04°. Удельная поверхность измерялась методом БЭТ.

Спектральные измерения плазмы разряда осуществлялись с помощью гибкого световода диаметром 0.5 mm, установленного вблизи катода испарителя. Рабочая часть световода размещалась в металлическом коллиматоре диаметром 1.5 mm, на который подавался отрицательный потенциал (–300 V) относительно вакуумной камеры, позволяющий экранировать световод от контакта с плазмой и от запыления материалом катода. Остальная часть световода закрывалась непрозрачной полиэтиленовой трубкой. Излучение плазмы дугового разряда регистрировалось спектрометром AvaSpec-2048USB2. Данный спектрометр позволяет регистрировать спектры излучения в диапазоне 237–792 nm с разрешением 0.7 nm.

Фотокаталитические свойства полученных наночастиц TiO_2 изучали при помощи регистрации пика фотопоглощения при 640 nm водного раствора органического основного тиазинового красителя метиленового синего (МС) с исходной концентрацией 100 mg/l после добавления синтезированного порошка TiO_2 и облучения УФ-излучением при известной продолжительности. Уровень поглощения был оптимизирован для 7.2 mg TiO_2 в буферном растворе.

Реакция окисления Ti с образованием TiO_2 является сильно экзотермической. Энтальпия образования TiO_2 составляет –944.74 kJ/mol, поэтому синтез при помощи плазмохимического процесса низкого давления является весьма эффективным. Экспериментальная установка и зависимость свойств порошка от условий распыления подробно обсуждаются в [16,17]. Катод, состоящий из

Рабочие характеристики вакуумного плазмохимического реактора для синтеза TiO_2

Параметр	Режимы
Базовое давление в камере	10^{-3} Pa
Ток дугового разряда	100 A
Напряжение	70 V
Мощность	10 kW
Подача охлаждающей воды через:	
а) катод	1 l/min
б) подложку	1 l/min
в) стенки камеры	2 l/min
Подача плазмообразующего газа (аргон)	60 Pa
Подача реакционного газа (кислород)	5, 10, 15, 20 vol.% O_2

титанового сплава ВТ1-00 с диаметром 80 mm и длиной 100 mm, был установлен на охлаждаемый водой медный токовод. Дополнительный электрод был использован для запуска вспомогательной дуги, что позволило стабилизировать плазменную струю. Камера реактора имела 0.60 m в диаметре и 0.60 m в высоту и была закрыта с обоих концов фланцами из нержавеющей стали с двойными стенками. Камера имела два порта, один для просмотра столба дуги при испарении металла, а другой для осуществления спектроскопических (OES) измерений оптического излучения.

Плазмообразующий газ (аргон) подавался через испаритель и создавал в камере давление 60 Pa. Мощность испарителя составляла 10 kW, постоянный ток дугового разряда 100 A, реакционный газ — кислород, скорость потока которого поддерживали на уровне 5, 10, 15 и 20 vol.% от подачи аргона. Кислород подавался в реактор таким образом, чтобы образовать однородную оболочку вокруг плазменного факела. Реактор предварительно вакуумировался до базового давления 10^{-3} Pa. Продукты реакции собирали в течение 10 min на полусферическом коллекторе из нержавеющей стали с водяным охлаждением, расположенном на расстоянии 0.12 m от катода. Таблица описывает рабочие параметры реактора в процессе синтеза.

Результаты и обсуждение

Была измерена скорость синтеза TiO_2 при разных концентрациях кислорода. Производительность вакуумного плазмохимического реактора определяли путем измерения потери массы материала катода, а затем с помощью измерений веса собранных наночастиц, синтезированных при различных концентрациях кислорода. Для 5,

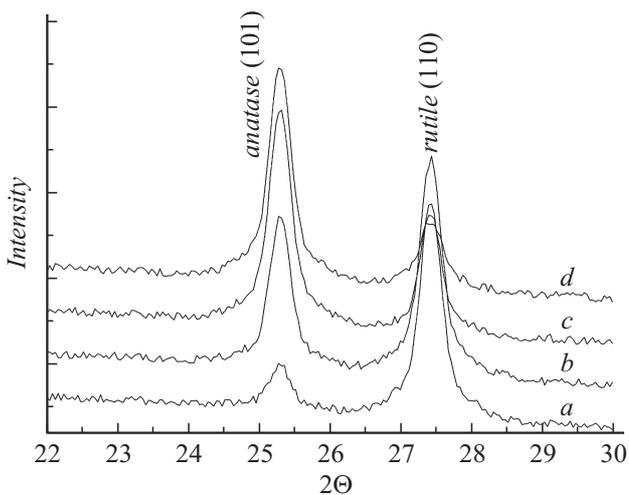


Рис. 1. Рентгенограмма, показывающая основной пик анатазной ($2\theta = 25.30$, $d = 3.52$, hkl : (101)) и рутильной ($2\theta = 27.43$, $d = 3.25$, hkl : (110)) фаз частиц TiO_2 наночастиц для (a) 5, (b) 10, (c) 15 и (d) 20 vol.% O_2 .

10, 15 и 20 vol.% O_2 они составили соответственно 15, 14,3, 12,1 и 11 g/hours. Результаты показывают, что скорость производства синтезированного TiO_2 в пределах экспериментальных погрешностей уменьшается при увеличении концентрации O_2 . Эффективность осаждения полученного материала на подложку по отношению к общему количеству наночастиц составила около 20% по весу. Основная масса синтезированных наночастиц осаждалась на стенках реактора. Для дальнейшего изучения использовались наночастицы, собранные на подложке.

Рис. 1 показывает рентгеновскую дифрактограмму для значений 2θ в интервале от 22° до 30° . Наиболее интенсивные линии найдены из данных JCPDS, как соответствующие (101) плоскости анатаза TiO_2 при $2\theta = 25.3^\circ$, в то время как аналогичный пик, возникающий от плоскости (110) рутила TiO_2 , соответствует $2\theta = 27.4^\circ$. Относительные концентрации двух кристаллических фаз были оценены с использованием интенсивности двух указанных выше линий. Амплитуды двух пиков показаны вместе для четырех образцов, синтезированных для 5, 10, 15 и 20 vol.% O_2 . Интересно отметить, что для этих образцов относительные интенсивности монотонно меняются. Амплитуда анатазного пика уменьшается с уменьшением концентрации O_2 , в то время как амплитуда рутильного пика показывает обратную тенденцию. Отношение интенсивностей обеих фаз приведено на рис. 2.

Устойчивый рост анатазной фазы от 0.3 до 2.4 означает, что концентрации O_2 в процессе синтеза оказывают сильное влияние на формирование кристаллических фаз. Из рис. 2 можно также видеть, что высокая концентрация O_2 помогает в формировании анатаза, в то время как уменьшение концентрации O_2 способствует росту фазы рутила. Изменение в кристаллической фазе при изменении концентрации O_2 в реакторе может быть

связано с кластерной химией паровой фазы конденсации. Наличие кластеров Ti-O подтверждается эмиссионным спектром, типичный участок которого показан на рис. 3. Спектр показывает тонкую структуру полос Ti-O с линиями, возникающими при 665.1, 668.1, 685.2, 671.9, 685.2, 705.4, 712.5, 719.7 и 726.9 nm. Длины волн были сопоставлены со значениями эмиссионных линий в [18]. Эти спектральные линии являются доказательством наличия кластеров Ti-O внутри дуговой плазмы. Впоследствии эти кластеры диффундируют из горячей плазмы, а затем объединяются, чтобы сформировать центры кристаллизации в непосредственной близости от границ плазменного факела. Очевидно, что кристаллическая фаза зародышей определяется двумя факторами: (а) доступностью кислорода для роста и (б) степенью перерождения во время их формирования. Соответственно содержание кислорода напрямую влияет на формирование кристаллических фаз. Как было показано в [15], низкое содержание кислорода, полученное путем

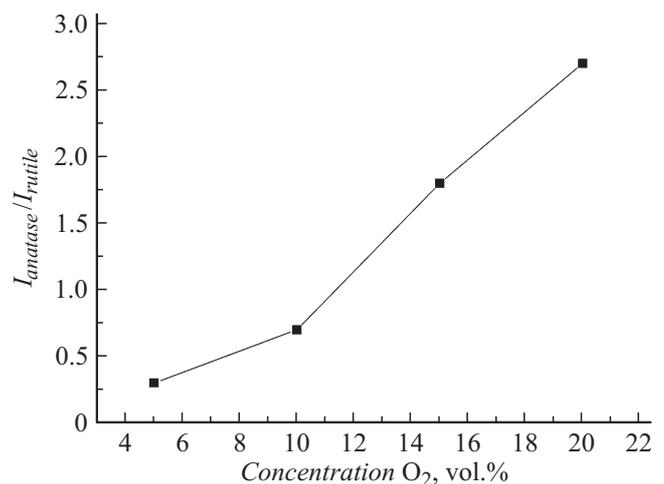


Рис. 2. Соотношение интенсивностей пиков основных линий анатаза и рутила фаз, определяющееся из соответствующих рентгенограмм (рис. 1) в зависимости от концентрации O_2 .

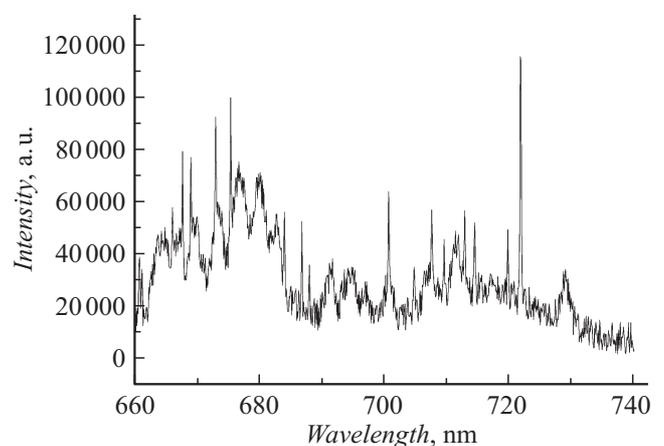


Рис. 3. Оптический эмиссионный спектр плазмы в процессе синтеза TiO_2 .

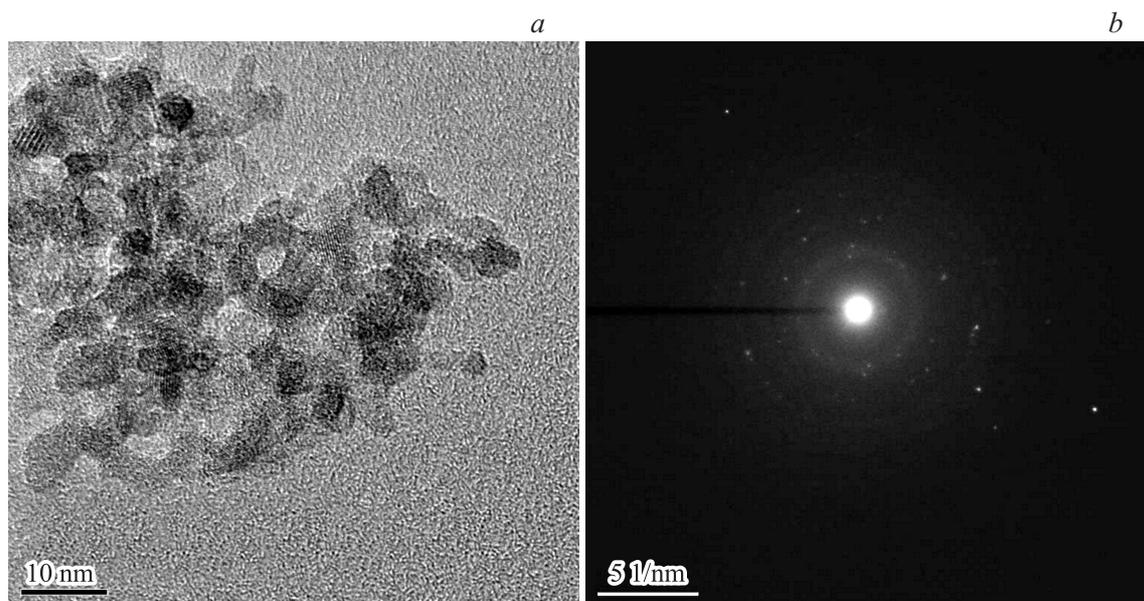


Рис. 4. Микрофотография полученных образцов TiO_2 и выбранная область дифракции электронов. Условие синтеза: давление Ar в плазмохимическом реакторе 60 Pa, концентрация O_2 — 10 vol.%.

регулирования потока кислорода в реакторе ВЧ-гермической плазмы, способствует росту фазы рутила в процессе синтеза TiO_2 из нитрида титана. Были обнаружены характерные комбинационные полосы рутила TiO_2 на 147, 236, 447 и 611 cm^{-1} в порошках, синтезированных при низких скоростях потока кислорода.

Немаловажную роль в кристаллизационном процессе играет скорость охлаждения при конденсации наночастиц из газовой фазы. Поскольку синтез наночастиц проходит в условиях пониженного давления, условия конденсации далеки от термодинамического равновесия. Высокие градиенты температур способствуют формированию дефектных кристаллических структур, развитой поверхности наночастиц, насыщению кислородом, аморфизации поверхностных структур. На рис. 4, *a* представлена типичная микрофотография образца. Порошок представляет собой ансамбль сильно агломерированных частиц неправильной формы размером от 4 до 9 nm. Встречаются и образования размером до 15 nm, однако это, по-видимому, агломераты из более мелких частиц. Такие агломераты не удается дезагрегировать. Форма частиц, как правило, близка к сферической. Исследование гранулометрического состава показало, что полученный НП имеет логарифмически нормальный характер распределения и средний размер частиц 6 nm. Отклонение от среднего размера составляет не более 40%.

Чтобы получить информацию о кристалличности наночастицы, была исследована дифракция электронов в выбранной области (рис. 4, *b*). На дифракционной картине четко видны пятна, а также размытые кольца, которые являются характеристикой кристалличности наноматериалов. Индексы Миллера на дифракционной картине соответствуют анатазной и рутильной фазам

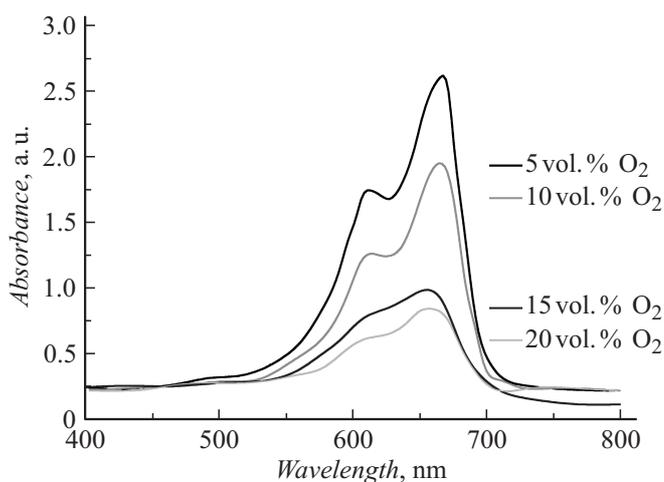


Рис. 5. Спектральные характеристики метиленового синего с добавлением nano частиц TiO_2 , синтезированных при различных концентрациях O_2 после УФ-облучения в течение 150 min.

TiO_2 . Совершенно очевидно, что наночастицы являются кристаллическими, и это хорошо согласуется с результатами, полученными методом РФА. ПЭМ-микрофотографии и дифракционная картина не очень отличаются для четырех образцов и, следовательно, микрофотография, показанная на рис. 4. Величина удельной поверхности, рассчитанная по изотерме низкотемпературной адсорбции аргона, составила $446 \text{ m}^2/\text{g}$. Если воспользоваться известным соотношением между площадью поверхности S , пикнометрической плотностью $\rho = 4 \text{ g/cm}^3$ и средним размером частиц $d = 6/\rho S$, то получим 5 nm, что приблизительно соответствует данным ПЭМ.

На рис. 5 показаны спектры поглощения метиленового синего (МС) с TiO_2 , синтезированного при различных концентрациях O_2 , после облучения источником УФ в течение 150 мин. Из графика следует, что при увеличении концентрации O_2 усиливаются фотокаталитические свойства полученного нанопорошка. Снижение уровня поглощения достигает 75%. Таким образом, анатазная фаза TiO_2 обладает существенно лучшими фотокаталитическими свойствами, чем рутильная.

Заключение

В работе изучено влияние концентрации кислорода в газовой смеси на соотношение кристаллических фаз TiO_2 . Высокая концентрация O_2 помогает в формировании анатаза, в то время как уменьшение концентрации O_2 способствует росту фазы рутила. Изменение в кристаллической фазе, в расчете на изменение O_2 в реакторе, связано с кластерной химией паровой фазы конденсации. Кластеры $Ti-O$ диффундируют из горячей плазмы, а затем объединяются, чтобы сформировать центры кристаллизации в непосредственной близости от границ плазменного факела. И в зависимости от концентрации кислорода формируется та или иная фаза TiO_2 .

Анатазная фаза полученных TiO_2 обладает существенно лучшими фотокаталитическими свойствами, чем рутильная.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 15-08-02132 „Исследование вакуумных плазмохимических процессов испарения и конденсации материала в пароплазменных потоках с последующим формированием наночастиц с уникальными физико-химическими свойствами“.

Список литературы

- [1] *Schiavello M.* Photocatalysis and environment trends and applications. NATO ASI series. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1988.
- [2] *Ollis D.F., Al-Ekabi H.* Photocatalytic purification and treatment of water and air. Amsterdam Elsevier, 1993.
- [3] *Diebold U.* // Surf. Sci. Rep. 2003. 48: 53–229.
- [4] *Fujishima A., Honda K.* Nature. 1972. 238 37–38.
- [5] *Diebold U.* Surf. Sci. Rep. 2003. 48: 53–229.
- [6] *Samsonov G.V.* The oxide handbook. NY: IFI/Plenum Press, 1982.
- [7] *Ranade M.R., Navrotsky A., Zhang H.Z., Banfield J.F., Elder S.H., Zaban A., Borse P.H., Kulkarni S.K., Doran G.S., Whitfield H.J.* // Proc Natl Acad. Sci. USA, 2002. 99: 6476–6481.
- [8] *Zhou X.F., Chu D.B., Wang S.W., Lin C.J., Tian Z.Q.* // Mater. Res. Bull. 2002. 37: 1851–1857.
- [9] *Li B., Wang X., Yan M., Li L.* // Mater. Chem. Phys. 2002.
- [10] *Gao L., Zhang Q.* // Scr. Mater. 2001. 44: 1195–1198.
- [11] *Li B., Wang X., Yan M., Li L.* Mater. Chem. Phys. 2002. 78: 184–188.
- [12] *Haro-Poniatowski E., Rodríguez-Talavera R., de la Cruz Heredia M., Cano-Corona O., Arroyo-Murillo R.* // J. Mater. Res. 9: 2102–2108.
- [13] *Gao L., Zhang Q.* // Sci. Mater. 2001. 44: 1195–1198.
- [14] *Карпов И.В., Ушаков А.В., Федоров Л.Ю., Лепешев А.А.* // ЖТФ. 2014. Т. 84. Вып. 4. С. 93–97.
- [15] *Oh S., Ishigaki T.* // Thin Solid Films. 2004. 457-186–191.
- [16] *Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А.* // Материаловедение. 2012. № 3. С. 48–51.
- [17] *Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А.* и др. // Ремонт, восстановление, модернизация. 2012. № 9. С. 41–45.
- [18] *Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я.* Таблицы спектральных линий. М.: Наука, 1969. 784 с.